Band 140 Februar 1955 Heft 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY APR 19 '55

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslavien
Stubičan, V. und B. Težak, Über Fällungserscheinungen des Silberrhodanids (mit 21 Abb.) 65

Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel
Thiele, H. und G. Andersen, Ionotrope Gele von Polyuronsäuren [I. Bildung und Verhalten] (mit 16 Abb.) 76

Watson, J. H. L. (Detroit), J. Parsons (Detroit), A. Vallejo-Freire (Sao Paulo) und P. Souza Santos (Sao Paulo), "X-ray and Electron Microscope Studies on Aluminium Oide Trihydrates" (with 13 figures) . . . 102

Du Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S. à Bellevue (France)
Legrand, Ch., Techniques de diffraction de rayons X appropriées a l'étude des fibres organiques (avec 14 figures) 112

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn
Broens, O. und F. H. Müller, Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme I. (mit 45 Abb.). 121

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, und dem Institut für Chemische Technologie, Techn. Hochschule Braunschweig
Fritz, W. und H. Kroepelin, Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten (mit 5 Abb.) 149

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn
Müller, F. H. und F. Krum, Bewegungserscheinungen bei Kristallisation von Kampfer aus Lösungen in Wasseroberfläche (mit 4 Abb.) 157

Patentbericht

Waeser, B. (Elmshorn b. Hamburg), Sintern von Metallen bzw. Metallkombinationen . 159

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für theoretische Physik, Universität Utrecht, und aus dem Institut-Lorentz, Universität Leiden
Hooyman, G. J., P. Mazur und S. R. de Groot, Diffusion und Sedimentation binärer Lösungen 165

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Z. M. K.-Krankheiten der Universität München
Mach, W. J., Über eine neue hochfrequente elektrische Kolloidsynthese zur Arzneimittelherstellung 165

Bücherbesprechungen 166

Referate 168

Berichtigung

Gorter, E. † (Leiden), Heparin und Eiweiß [Kolloid-Z. **136**, 102 (1954)] 192

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 140 Februar 1955 Heft 2/3

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslavien

Über Fällungserscheinungen des Silberrhodanids

Von V. Stubičan und B. Težak

Mit 21 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1954)

Problemstellung

Wenn eine schwer lösliche Verbindung durch irgendeine Reaktion in einer vorher homogenen flüssigen Phase entsteht, wird sie erst dann aus der Lösung ausgeschieden werden, wenn die flüssige Phase gesättigt ist. Im Falle des metastabilen Zustandes findet die Fällung erst durch mechanisches Schütteln oder durch Impfung mit Kristallisationszentren statt. Das Endprodukt der Fällung ist ein amorpher oder kristalliner Niederschlag.

Falls wir uns auf die Fällung beschränken, bei der die Ausscheidung einer kristallinen Phase stattfindet, wird das Studium der Fällungskinetik der schwerlöslichen Phase auf die Untersuchung des Kristallwachstumsmechanismus hinauskommen.

Tamman (1) betrachtet die Kristallisationsvorgänge molekularkinetisch und unterscheidet zwei Grundprozesse: die Bildung der Kristallisationskeime und ihr weiteres Wachstum. Nach Weimarn (2) ist die Geschwindigkeit der Keimbildung ausschließlich von der Übersättigung abhängig, und diese hängt von der maximalen Löslichkeit im Gleichgewicht und von der Gesamtmenge der festen Phase ab. Man muß aber feststellen, daß der Übersättigungsgrad und die Gleichgewichtslöslichkeit keine einfach definierbaren Größen sind. Die Teilchengröße der Primärpartikeln wird wiederum bei den schwer löslichen Niederschlägen von den konkurrierenden Phänomenen der Keimbildung und des Keimwachstums reguliert.

Von besonderem Interesse sind bei den Fällungsprozessen die Probleme der Grenzerscheinungen auf den Primärpartikeln. Diese Probleme sind oft die gleichen, die man beim Studium der Stabilität kolloider Systeme antrifft. Als Objekte der Stabilitätsforschung lyophober Kolloide dienen hauptsächlich solche Fällungssysteme, bei denen die Kolloidprozesse der Bildung der sekundären Aggregate sehr langsam ablaufen, d. h. in welchen die Primärpartikeln eine beträchtliche Stabilität aufweisen. Gerade mit solchen Fällungssystemen wurden die Grundtheorien des Mechanismus der Elektrolytkoagulation entwickelt.

Trotz zahlreicher Arbeiten auf diesem Gebiete kann man jedoch noch immer nicht behaupten, daß die bisherigen Koagulationstheorien dieses komplizierte Problem vollkommen erklären. Die Ursachen liegen entweder in schlecht definierten Solen oder in verschiedenen Meßmethoden bzw. in verschiedenen Kriterien, die bei den Berechnungen der Koagulationswerte angewandt wurden.

Silberhalogenid-Sole gehören zu den Solen, die in bezug auf Löslichkeit, Kristallstruktur und Adsorptionsfähigkeit besonders gut definierbar sind. Während diese Sole schon häufiger untersucht worden sind (3), fanden die kolloidchemischen Eigenschaften des Silberrhodanids geringe Aufmerksamkeit. Im Rahmen einer allgemeinen Übersicht über die Stabilität der Silberhalogenid- und Silberrhodanid-Sole stellt z. B. A. Basinski (4) eine geringe Stabilität der Silberrhodanid-Sole fest.

Es ist bekannt, daß die Adsorbierbarkeit des Jod-, Chlor- oder Bromions umgekehrt proportional der Löslichkeit der zugehörigen Silbersalze ist. Aus der geringen Stabilität negativer Silberrhodanid-Sole konnte man aber schließen, daß die Adsorption der Rhodanid-Ionen an Silberrhodanid sehr niedrig ist, obwohl die Löslichkeit dieses Salzes geringer als die des Silberbromids und etwas größer als die Löslichkeit des Silberjodids ist. A. Basinski erklärt diese Erscheinung durch das schwache elektrische Feld des „großen" Rhodanid-Ions. B. Težak (5) konnte bei der Untersuchung der typischen Fällungskurven des Systems $AgNO_3$—NH_4CNS einen beträchtlichen Unterschied zwischen Silberrhodanid und den Silberhalogeniden feststellen.

Gerade wegen dieser Abweichung vom normalen Fällungsverhalten der Silberhalogenide glaubten wir, daß die Untersuchungen des Systems $AgNO_3$-KCNS in wäßrigen Lösungen zur Aufklärung einiger Faktoren, die die Fällungskinetik, speziell die Geschwindigkeit des Niederschlagsdurchlaufs durch das kolloide Gebiet betreffen, besonders geeignet wären.

Versuchsmethodik

Die angewandte Versuchsmethodik wurde schon früher ausführlich beschrieben (6).

Wir verfolgten die Trübungsänderungen der Silberrhodanid-Systeme in statu nascendi mittels des Zeiss-Trübungsmessers in Verbindung mit dem Pulfrich-Photometer. Die verschiedenen Fällungskomponenten wurden in Eprouvetten vermischt und die Trübung nach 30 sec, 1, 2, 4, 10 und 60 Minuten in drei verschiedenen Spektralgebieten gemessen. Das Volumen der Reaktionslösungen war so bemessen, daß das Gesamtvolumen 10 ml ausmachte. Sämtliche Konzentrationen wurden auf dieses Endvolumen berechnet.

Die typischen Fällungskurven

Die Fällung im Überschuß einer der Reaktionskomponenten ist von besonderem Interesse, da man bei solcher Fällung eine vollkommene Ausscheidung der festen Phase erreichen kann. Die typische Fällungskurve des Systems $AgNO_3$-KCNS erhielten wir so, daß die Konzentration der einen Reaktionskomponente konstant gehalten wurde, während die Konzentration der anderen Komponente allmählich geändert wurde. Abb. 1 gibt die zeitliche Abhängigkeit der absoluten Trübungen und Teilchengrößen des Reaktionssystems $AgNO_3$: 0,005 Mol/l und KCNS: 0,001 Mol/l wieder.

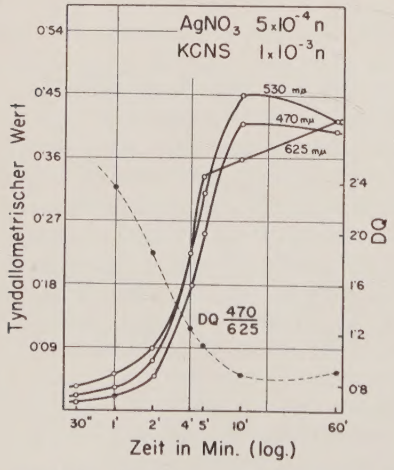


Abb. 1. Zeitliche Änderung der absoluten Trübung (für $\lambda = 470$ mμ, $\lambda = 530$ mμ und $\lambda = 625$ mμ und des DQ-Wertes für das System $AgNO_3$ (0,0005 normal) -KCNS (0,001 normal)

Bei diesen Konzentrationen der Reaktionskomponenten beginnt eine schnelle Ausscheidung des Niederschlages schon nach einer kürzeren Induktionsperiode, und mit der Vergrößerung der tyndallometrischen Werte zeigt sich ein Anwachsen der Teilchengröße (Verminderung der DQ-Werte). Durch Variieren der Kaliumrhodanid-Konzentration erhält man verschiedene Fällungsgeschwindigkeiten. Wie aus der Abb. 2 hervorgeht, bleibt bei den hohen Konzentrationen dieser Reaktionskomponente die Fällung vollkommen aus.

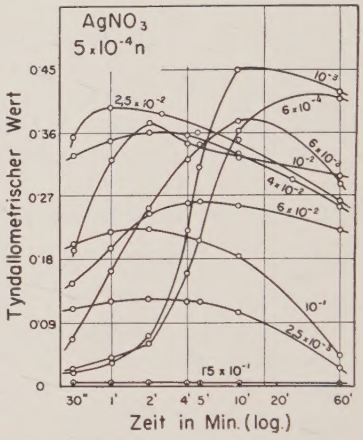


Abb. 2. Zeitliche Änderungen der absoluten Trübung für das System $AgNO_3$ (0,0005 normal)-KCNS (var.). Grünes Licht

Diese Messungen wurden mit der Absicht, einzelne charakteristische Gebiete der Fällungsgeschwindigkeit zu umgrenzen, an einer ganzen Reihe von Systemen durchgeführt: Zuerst sei die Abhängigkeit der Fällungsgeschwindigkeit vom Überschuß der Rhodanidionen besprochen. Für das Silberrhodanid-System haben sich die Zeiten 30 sec und 1 min nach der Zusammenmischung der Reaktionskomponenten als charakteristisch gezeigt. In Abb. 3 können wir folgende charakteristische Gebiete unterscheiden: ein Maximum der Ausscheidungsgeschwindigkeit des Niederschlages bei den annähernd äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten (das isoelektrische Maximum), darauf wird die Fällung mit der zunehmenden Kaliumrhodanid-Konzentration verlangsamt (das Stabilisierungsgebiet), und dann folgt das zweite Maximum der Fällungsgeschwindigkeit bei einem größeren Überschuß des

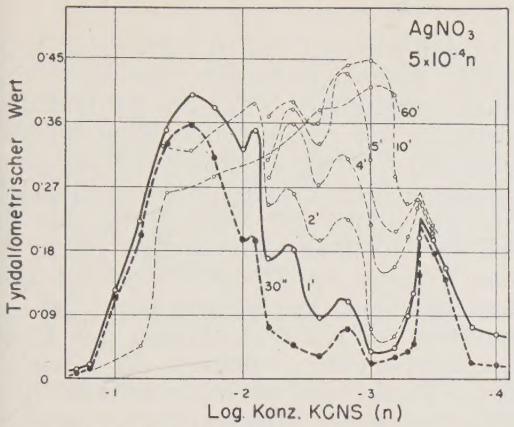


Abb. 3. Absolute Trübung 30 sec, 1, 2, 4, 5, 10 und 60 min nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten für das System $AgNO_3$ (0,0005 normal)-KCNS (0,0001—0,2 normal). Grünes Licht

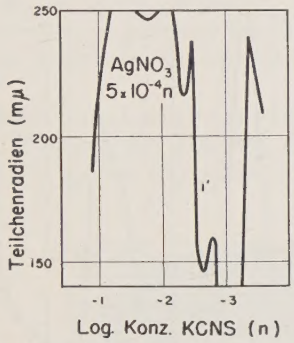


Abb. 4. Verteilung der AgCNS-Teilchengrößen 1 min nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten für das System $AgNO_3$ (0,0005 normal)-KCNS (0,0001 bis 0,2 normal)

Kaliumrhodanids (das Konzentrationsmaximum). Bei großer KCNS-Konzentration kommen wir in das Gebiet der Komplexlöslichkeit des Niederschlages.

Die Trübungsunterschiede der Fällungskurve verlieren sich aber schon nach einigen Minuten, indem auch im Gebiete der Stabilisierungswirkung des Rhodanidions die Niederschlagteilchen schnell wachsen, so daß sich Maxima zeigen, die den periodischen Ablauf der Fällungsprozesse bestätigen. Nach einer Stunde bemerkt man allgemein Sedimentation des Niederschlages. Auf die gleiche Weise wurde die Fällung des Silberrhodanids in Anwesenheit eines Überschusses des Silbernitrates durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung ist auch in diesem Falle beträchtlich von der Anfangskonzentration der Reaktionskomponente abhängig.

Man kann ganz allgemein feststellen, daß die Niederschlagsteilchen bei der Bildung

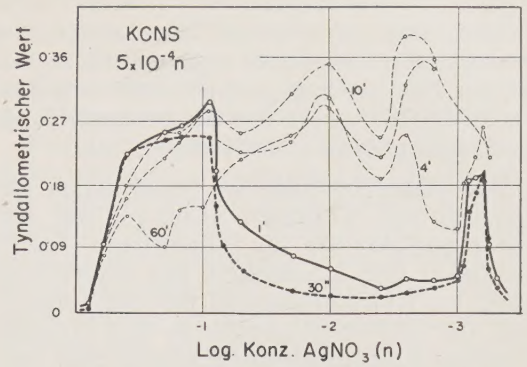


Abb. 5. Absolute Trübung 30 sec, 1, 4, 10 und 60 min nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten für das System KCNS (0,0005 normal)-$AgNO_3$ (0,8 bis 0,0005 normal). Grünes Licht

des Silberrhodanids schnell wachsen, daß die Zeit des Durchganges durch das kolloide Gebiet relativ kurz ist, besonders im Vergleich mit anderen Silberhalogeniden (vgl. 1-min-Kurven auf den Abb. 3 und 5).

Ein Vergleich der Abb. 3 und 5 zeigt, daß die isoelektrischen Punkte in beiden Fällen von den äquivalenten Konzentrationen abweichen, weiter, daß das Gebiet der Stabilisierungswirkung des Rhodanidions beträchtlich enger als das Gebiet der Stabilisierungswirkung des Silberions ist, und endlich, daß die Komplexlöslichkeit des Niederschlages im Kaliumrhodanid größer ist.

Um den Einfluß einzelner Faktoren auf das kinetische Fällungsbild zu gewinnen, war es notwendig, die Komplexlöslichkeit des Niederschlages, die Möglichkeit der Peptisation des Niederschlages und den Einfluß der neutralen Elektrolyte auf die primären Teilchen im Stabilisationsgebiete genauer zu untersuchen.

Die Komplexlöslichkeit

Fajans hat gezeigt (7), daß beim Lösen der Silberhalogenide im Überschuß der Halogenionen Komplexe entstehen, deren Bildungsfestigkeit mit der Größe der Ionenradien der Halogene zusammenhängt. Die Komplexlöslichkeit des Silberrhodanids im Kaliumrhodanid wurde teilweise von Hellwig (8), Occleshaw (9) und Randall (10) bestimmt. Wir haben diese Untersuchungen erweitert, so daß jetzt das ganze Konzentrationsgebiet, in dem die Fällungsphänomene beobachtet wurden, erfaßt wird. Die Löslichkeit des Silberrhodanids im Silbernitrat wurde von anderen Autoren noch nicht bestimmt. Die Grenze der Komplex-

löslichkeit bestimmten wir mit der tyndallometrischen Methode. Die Analyse der gewonnenen Resultate ergab, daß in den beiden Fällen Ionengruppen mit verschiedenen Verhältnissen der Silber- und Rhodanidionen entstehen (11) (Abb. 6 und 7).

Das Silberrhodanid ist beträchtlich löslicher in den wäßrigen Lösungen des Kaliumrhodanids als im Silbernitrat. Durch Vergleich der Löslichkeit des Silberrhodanids im Kaliumrhodanid mit der Löslichkeit der Silberhalogenide in den entsprechenden Kaliumsalzen (11) kann man feststellen, daß die Löslichkeit dieser Systeme gemäß der Reihe Cl < Br < J < CNS zunimmt.

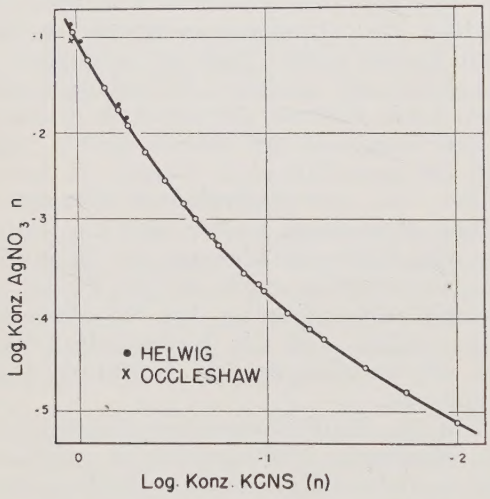


Abb. 6. Grenze zwischen der Komplexlöslichkeit und der festen Phase für das System KCNS-$AgNO_3$ (KCNS im Überschuß). 20° C

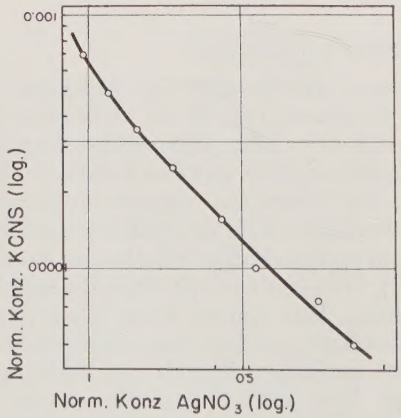


Abb. 7. Grenze zwischen der Komplexlöslichkeit und der festen Phase für das System KCNS - $AgNO_3$ ($AgNO_3$ im Überschuß). 20° C

Der isoelektrische Punkt

In den meisten Fällen bildet sich keine stabile Kolloidsuspension der schwerlöslichen Verbindung, wenn die äquivalenten Lösungen der reagierenden Komponenten vermischt werden. Infolge des Mangels an Ladung auf den primären Niederschlagsteilchen durchläuft der Niederschlag das Gebiet der kolloiden Dimensionen rasch. Bei dem System $AgNO_3$-KCNS erfolgt aber diese beschleunigte Fällung nicht bei den äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten, sondern der isoelelektrische Punkt wird nach den höheren Konzentrationen des Silberrhodanids verschoben (Abb. 8).

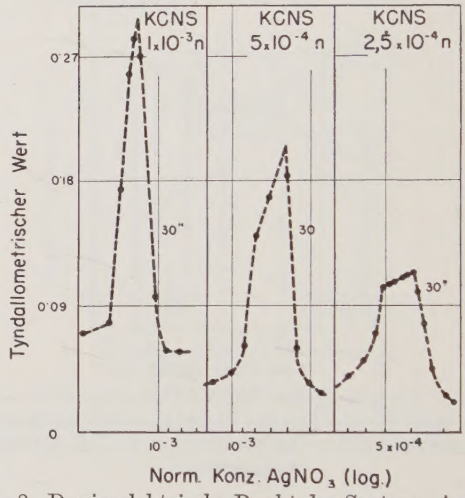


Abb. 8. Der isoelektrische Punkt des Systems $AgNO_3$-KCNS

Diese Verschiebung wird mit der Erniedrigung der Konzentration der Reaktionskomponenten erhöht. Die Form des isoelektrischen Maximums weist auf die Kompliziertheit der Fällungsprozesse in der Nähe des isoelektrischen Punktes hin.

Der Gesamtverlauf des Fällungsprozesses um den isoelektrischen Punkt wird von der Adsorption der stabilisierenden Ionen dirigiert, so daß die Verschiebung des isoelektrischen Punktes als Maß der relativen Adsorbierbarkeitsunterschiede der Fällungsionen dienen kann (12). Wenn nämlich die Adsorption des Rhodanidions größer als die Adsorption des Silberions ist, werden trotz des geringen Überschusses an Silberionen zuerst die Rhodanidionen adsorbiert, und daher findet eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes von den Äquivalenzkonzentrationen weg statt.

Obwohl aber die Adsorptionsbeziehungen im Gebiete des isoelektrischen Punktes des Silberrhodanids eine große Adsorbierbarkeit des Rhodanidions aufweisen, ist die allgemeine Stabilität dieser Sole geringer, d. h. der hemmende Effekt der Ionenadsorption ist in diesem Falle nicht der einzige Prozeß, der die Geschwindigkeit des Niederschlagsdurchganges durch die kolloide Dimension dirigiert.

Die Peptisation der Niederschläge des Silberrhodanids

Der Fällungsprozeß, der ohne Anwesenheit irgendeines Schutzkolloids ausgeführt wird, führt oft zur Bildung reversibel mechanisch oder chemisch peptisierbarer Aggregate. Kristalline Aggregate der Silberhalogenide, obwohl frisch bereitet, können aber nur teilweise peptisieren, und zwar um so schwerer, je größere Löslichkeit das Medium, in welchem sie entstanden sind, besitzt.

Sheppard und Lambert (13) konnten feststellen, daß bei der Fällung der Silberhalogenidsalze neben der Elektrolytkoagulation auch die Rekristallisationsprozesse eine gewisse Rolle spielen. Die Peptisationsversuche der frischbereiteten Niederschläge erlauben eine gewisse Einsicht in die Aufbauart der sekundären Strukturen.

Die frischbereiteten Niederschläge des Silberrhodanids, welche durch die Fällung mit variierendem Überschuß des Kaliumrhodanids bzw. des Silbernitrats erhalten wurden, versuchten wir durch Auswaschen des Koagulators mit destilliertem Wasser unter Zugabe geringer Mengen der Stabilisationsionen zu peptisieren. Der Niederschlag des Silberrhodanids, falls die Fällung im Überschuß der Rhodanidionen durchgeführt wurde, ist bei den angewandten Konzentrationen mikroskopisch gleichartig und auffällig kristallinisch (Abb. 9a), während der Niederschlag, der im Überschuß der Silberionen entsteht, aus einzelnen Flöckchen besteht (Abb. 9c).

Man kann einen solchen dispersen Niederschlag durch Auswaschen des Elektrolyts und teilweise auch durch das mechanische Schütteln peptisieren (Abb. 9d). Der Niederschlag, im Überschuß des Kalium-

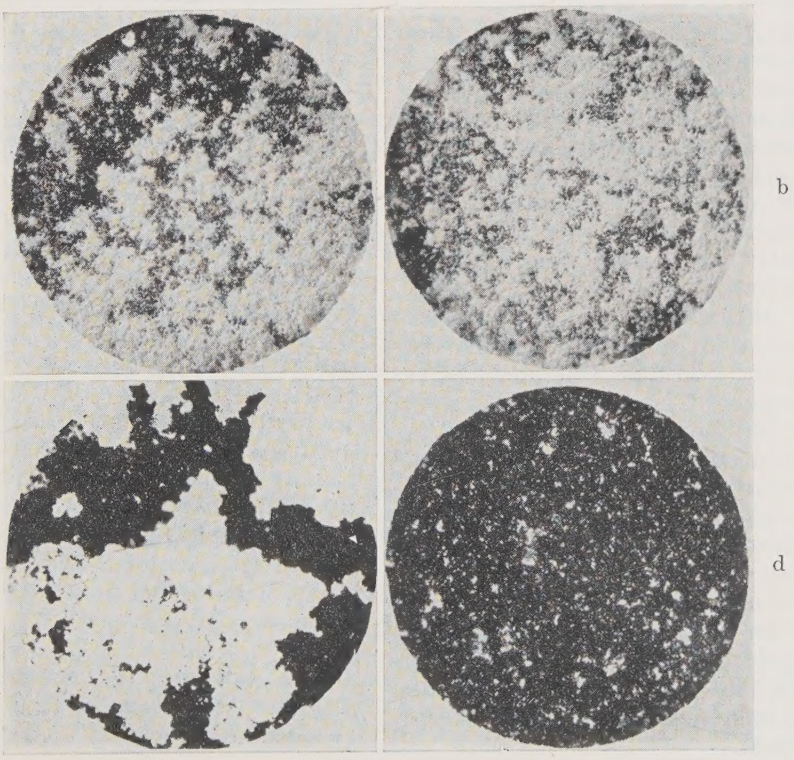


Abb. 9. Das mikroskopische Bild eines aus der Lösung: KCNS(0,025 normal)-$AgNO_3$ (0,0005 normal) gefällten AgCNS-Niederschlages: a) vor der Peptisation, b) nach der Peptisation. Vergrößerung 27mal. Das mikroskopische Bild eines aus der Lösung KCNS(0,0005 normal)-$AgNO_3$ (0,25 normal) gefällten AgCNS-Niederschlages: c) vor der Peptisation, d) nach der Peptisation. Vergrößerung 27fach

rhodanids bereitet, ist dagegen schwer peptisierbar (Abb. 9b).

Ein solches Verhalten des Silberrhodanidniederschlages wurde durch die Löslichkeitsbeziehungen in dem gegebenen Fällungsmedium bedingt. Indem die Löslichkeit dieses Niederschlages im Kaliumrhodanid viel höher als seine Löslichkeit im Silbernitrat ist, sind die Kristallisationsprozesse im ersten Falle erheblich auffälliger. Sekundäre Rekristallisationsprozesse an der Oberfläche, welche nicht im Gleichgewicht mit der Umgebung ist, können das Anhäufen der Kristallmasse an bestimmten Stellen verursachen und auf diese Weise Brücken zwischen den primären Partikeln bilden. Schon bei der Bildung der primären Teilchen können aber die Rekristallisationsprozesse beträchtlich die Stabilität beeinflussen, weil in einem Medium, das eine größere Löslichkeit aufweist, die Bildung der Grenzschicht von den dynamischen Beziehungen zwischen der Kristallisation und Rekristallisation bedingt wird (14).

Die röntgenographische Untersuchung der Niederschläge

Gleichzeitig mit der Peptisation wurden die unter verschiedenen Umständen gebildeten Niederschläge auch röntgenographisch untersucht. Dabei wollten wir feststellen, ob das Silberrhodanid, gefällt unter verschiedenen Bedingungen, röntgenkristallin ist und ob es eine gleichförmige Struktur hat. Weiterhin wollten wir wenigstens halbquantitativ die Größe der primären Teilchen bestimmen.

In allen untersuchten Fällen konnte festgestellt werden, daß der Niederschlag gleichförmig ist, daß das Kristallgitter regelmäßig ausgebaut ist. (Abb. 10a und b.) Die mittlere Teilchengröße wird durch Vergleich der erhaltenen Interferenzbreiten mit der Linienbreite des auffällig kolloiden Niederschlages des Silberbromids bestimmt.

Die primären Teilchen der untersuchten Niederschläge waren auffällig von kolloiden Dimensionen mit Ausnahme des Gebietes unmittelbar an der Grenze der komplexen Niederschlagslöslichkeit im Kaliumrhodanid bzw. im Silbernitrat. In diesen Fällen waren die einzelnen primären Teilchen größer als 10^{-3} mm.

Den theoretischen Untersuchungen von Haber (15) nach kommt es bei großer Fällungsgeschwindigkeit nicht zum regelmäßigen Anordnen der Ionen oder Moleküle, d. h. zur Bindung der mikrokristallinen Struktur, weil die Anhäufungsgeschwindigkeit unmittelbar durch die interionischen Kräfte bedingt ist, so daß die starken Kristallisationskräfte zwischen den Silber- und Rhodanidionen die Bildung der kristallinen Primärteilchen veranlassen. Die zweite Phase in einem Fällungsprozeß, d. h. die Aggregation der primären Teilchen in sekundäre Strukturen wird beim Silberrhodanid auch nicht durch die Veränderung der Gitterstruktur beeinflußt, falls der Niederschlag im Überschuß des Kaliumrhodanids bzw. des Silbernitrats entsteht, wie das bei den Silberjodidsolen der Fall ist.

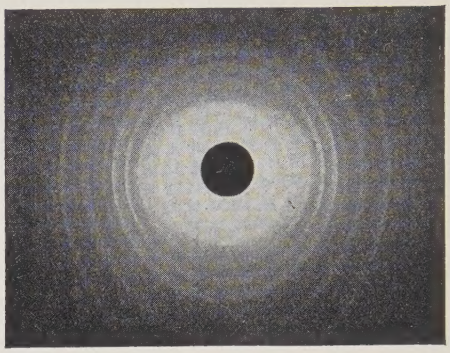


Abb. 10a.

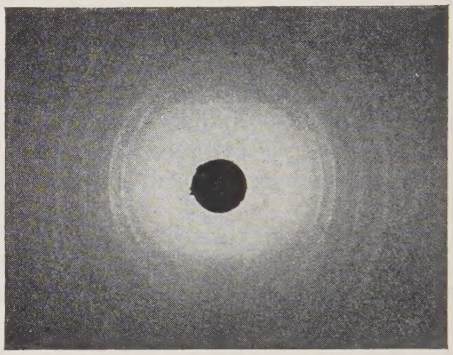


Abb. 10b.

Abb. 10: Röntgenogramme der aus den Lösungen a) KCNS (0,025 normal)-$AgNO_3$ (0,0005 normal), b) $AgNO_3$ (0,1 normal)-KCNS (0,0005 normal) gefällten AgCNS-Niederschläge (CuK_a-Strahlung)

Die Einwirkung der neutralen Elektrolyte auf die negativen und positiven Silberrhodanidsole

Die typischen Fällungskurven ergeben diejenigen Konzentrationsgebiete, in welchen die Silberrhodanidsole eine gewisse Stabilität aufweisen, so daß die Unter-

suchung der Koagulationswirkung der neutralen Elektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration des stabilisierenden Ions als auch von der Konzentration des Sols ermöglicht wird. Die Koagulationsphänomene werden an den Solen „in statu nascendi" mit der schon mitgeteilten Methodik untersucht (6).

Abb. 11 zeigt die Resultate der Koagulation für negative Silberrhodanidsole unter Zusatz von KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$. Beträchtlichere Unterschiede im Tyndalleffekt und der mittleren Teilchengröße dieser Systeme bestehen nur kurze Zeit nach der Mischung der Reaktionskomponenten, indem auch bei den Systemen, in welchen die Koagulationskonzentration noch nicht erreicht wird, sehr bald eine schnelle Aggregation erfolgt. Trotzdem aber ist die Grenze zwischen der schnellen und der langsamen Koagulation, für die Zeiten 30 sec, 1 und 2 min nach der Mischung, sehr scharf (Abb. 12 und 11).

Bei dem vierwertigen Thoriumion haben wir einen großen Konzentrationsbereich untersucht. Hierbei wurden die bekannten Umladungseffekte erhalten (Abb. 13).

Auf gleiche Weise untersuchten wir die Koagulationswirkung der Nitrat- bzw. Sulphationen auf die positiven Silberrhodanidsole, wobei sich ebenfalls eine klare Grenze zwischen der schnellen und langsamen Koagulation im Stabilisierungsgebiete zeigte (Abb. 14).

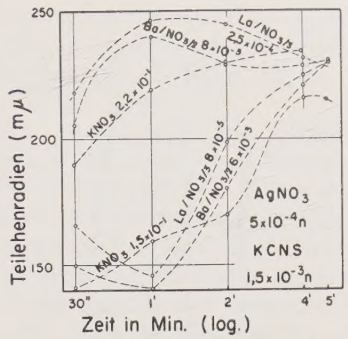


Abb. 12. Abhängigkeit der AgCNS-Teilchengröße von der Zeit und vom Zusatz des koagulierenden Ions

Zur Bestimmung des Einflusses der Koagulationsprozesse auf das kinetische Bild des Fällungsprozesses beim Silberrhodanid im Überschuß einer Reaktionskomponente war es notwendig, die Veränderungen der Koagulationswerte in Abhängigkeit von der Konzentrationsveränderung des stabilisierenden Ions zu betrachten. Durch die Aufrechterhaltung einer konstanten Konzentration der einen und durch die allmähliche Erhöhung der Konzentration der anderen Komponente wurde die Oberflächenladungsdichte der Solpartikeln bis zu einer gewissen Grenze vergrößert. Die Veränderung der Ladung auf der Teilchenoberfläche verursacht demnach charakteristische Veränderungen der Koagulationswerte der Gegenionen. In den Abb. 15 und 16 sind die Resultate dargestellt. Diese experimentellen Resultate zeigen, daß die

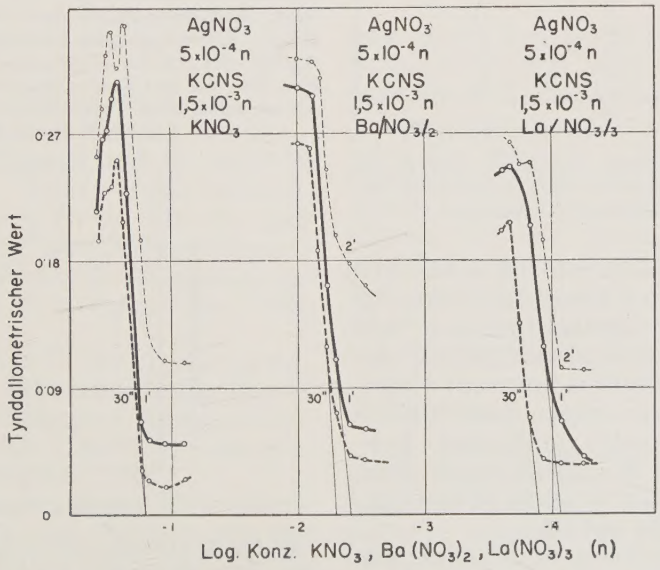


Abb. 11. Koagulationskurven des KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $La(NO_3)_3$ für ein negatives AgCNS-Sol in statu nascendi 30 sec, 1 und 2 min nach dem Vermischen

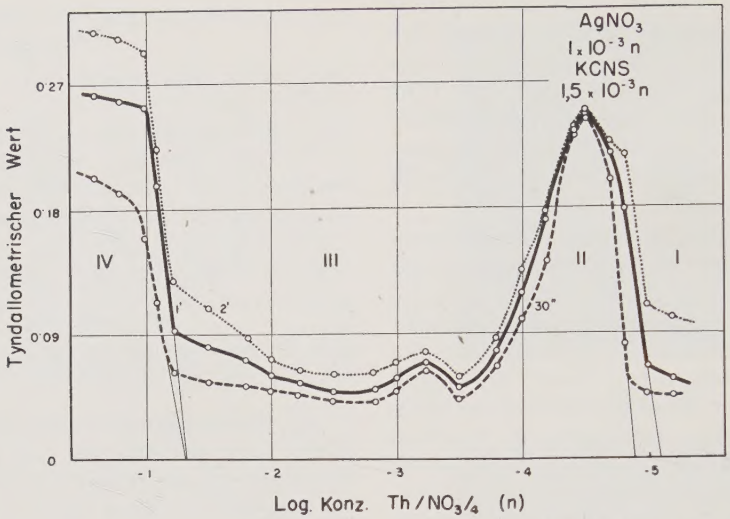


Abb. 13. Effekt der $Th(NO_3)_4$-Konzentration an ein negatives AgCNS-Sol in statu nascendi 30 sec, 1 und 2 min nach dem Vermischen

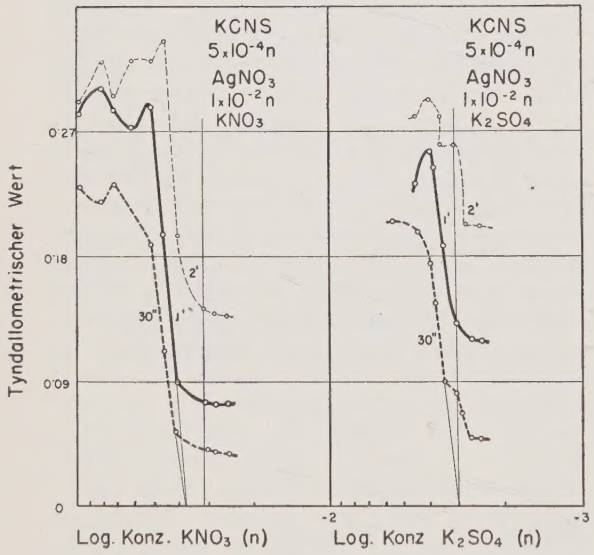


Abb. 14. Koagulationskurven des KNO_3 und K_2SO_4 für ein positives AgCNS-Sol in statu nascendi 30 sec, 1 und 2 min nach dem Vermischen

Stabilität der negativen Silberrhodanidsole gegen ein einwertiges Koagulationsion bis zu einer gewissen Grenze zunimmt und dann mit der Konzentrationserhöhung des peptisierenden Elektrolyts konstant bleibt. Im Falle eines zweiwertigen Ions bleiben die Koagulationswerte annähernd konstant, während die Stabilität gegen dreiwertige Ionen mit der zunehmenden Oberflächenladungsdichte abfällt.

Bei den positiven Solen mußten wir uns mit den Koagulationswerten begnügen, welche nur aus Kurven für 30 sec erhalten

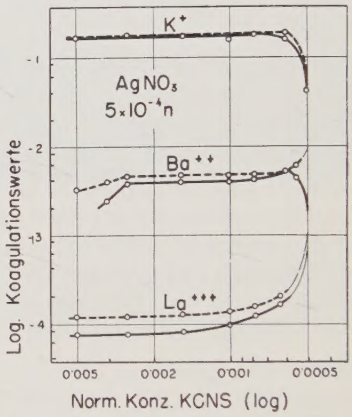


Abb. 15. Abhängigkeit der Koagulationswerte des KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $La(NO_3)_3$ für ein negatives AgCNS-Sol von der Konzentration des Stabilisationsions (bei der Sol-Konzentration 0,0005 normal). Für 30 sec nach dem Vermischen (gestrichelte Kurven), für 1 min. (volle Kurven)

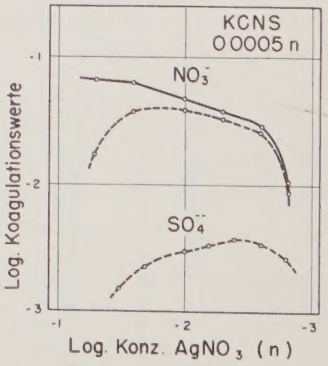


Abb. 16. Abhängigkeit der Koagulationswerte (30 sec nach dem Vermischen) für ein positives AgCNS-Sol von der Konzentration des Stabilisations-Ions (bei der Solkonzentration 0,0005 normal)

wurden, da schon nach der ersten Minute die Koagulationsgrenze in einem breiteren Konzentrationsbereiche nicht mehr klar zu bestimmen ist. Die ausgezogene Kurve des Nitrat-Ions (Abb. 16) bekommt man durch das Summieren der Mengen dieses Ions, das in der Form des Kalium- und Silbernitrats zugesetzt wurde. Bei den Sulfationen läßt sich das jedoch nicht durchführen, so daß man die Koagulationskurve nur für niedrige Konzentrationen des stabilisierenden Ions als reell betrachten kann.

Die analogen Resultate sind schon mit der gleichen Methodik an den Silberhalogeniden gewonnen worden (17). Abb. 17 stellt eine Ergänzung dieser Resultate für Silberrhodanid dar.

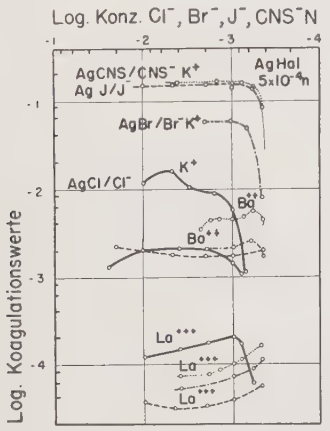


Abb. 17. Abhängigkeit der Koagulationswerte des KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $La(NO_3)_3$ von der Konzentration des stabilisierenden Ions Cl^-, Br^-, J^- und CNS^- für die Solkonzentration 0,0005 normal

Unsere experimentellen Resultate sind im direkten Widerspruch mit der Verwey-Overbeekschen Theorie (vgl. die Abb. 12 und die Abb. 33 in Theory of the Stability of Lyophobic Colloid). Dieser Theorie nach führt die Erhöhung der Kolloidteilchenladung zur Vergrößerung der Koagulationswerte, ungeachtet der Valenz des koagulierenden Ions.

Ein solches Verhalten der negativen Silberhalogenid- und Silberrhodanidsole wird mit Hilfe der Assoziation-Dissoziations-Beziehungen auf der Oberfläche der primären Teilchen erklärbar (18).

Es war ferner von Interesse, die bekannte Regel von Burton und Bishop für die negativen Silberrhodanidsole nachzuprüfen. Bekanntlich definiert diese Regel den Einfluß der Solkonzentrationsänderung auf die Koagulationswerte. Eine ganze Reihe von Autoren konnte diese Regel an verschiedensten Solen bestätigen, andere nicht (3).

Abb. 18 zeigt, daß die Koagulationswerte mit zunehmender Solkonzentration vermindert werden. Die Solkonzentration konnten wir nicht in einem beträchtlicheren Maße variieren, wegen der geringen Stabilität der primären Teilchen bei den höheren Konzentrationen, durch die die Koagulationseffekte vollkommen von den Kristallisationseffekten überdeckt werden. Im Konzentrationsbereich indessen, der uns experimentell zugänglich war, stimmt der Verlauf der Koagulationswerte mit der Regel von Burton und Bishop nicht überein, und die Koagulationswerte für das

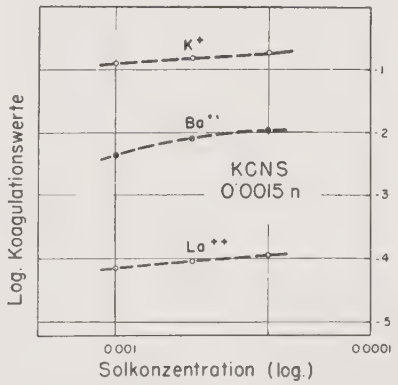


Abb. 18. Abhängigkeit der Koagulationswerte des KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $La(NO_3)_3$ von der Konzentration des negativen AgCNS-Sol in statu nascendi 1 min nach dem Vermischen

dreiwertige Ion in Abhängigkeit von der Solkonzentration weisen gerade ein entgegengesetztes Verhalten auf.

Diese Regel wurde an Silberhalogenidsolen systematisch untersucht, und zwar für niedrige Solkonzentrationen, bei denen Adsorptionseffekte vernachlässigt werden können (19). Die erhaltenen Resultate zeigen, daß zur Koagulation der verdünnten Sole mehr Elektrolyt als für die konzentrierten notwendig ist, und zwar ungeachtet der Wertigkeit des Koagulations-Ions.

Diskussion

Die Bildung der schwerlöslichen Präzipitate verläuft über zwei gesonderte Stadien: das Formieren der primären Teilchen und die Aggregation dieser in sekundäre Strukturen (Odén, Traube und Behren, Balarew, Težak, Kolthoff, Feitknecht). Während die zweite Phase

alle Eigentümlichkeiten der Koagulationsprozesse aufweist, steht der unmittelbare Kristallwuchs unter einem auffälligen Einfluß der ionalen oder komplexen Löslichkeit. Im Falle einer geringen Löslichkeit erfolgt die Bildung der primären Teilchen fast augenblicklich, während mit zunehmender Löslichkeit dieser Prozeß beträchtlich verlangsamt wird. Bei der Niederschlagsbildung ist die kolloide Phase nur die eine von den Phasen des allgemeinen Prozesses des Kristallwachstums, welche aber oft den ganzen Prozeß bedeutend beeinflußt.

Die Fällungskurven der Silberhalogenide sind gerade ein typisches Beispiel, bei dem die Koagulationsphänomene über das kinetische Bild des Fällungsprozesses dominieren. Das Fällungsmaximum in der Nähe der äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten (Abb. 19) wird durch die isoelektrischen Eigenschaften der primären Teilchen verursacht, während mit der zunehmenden Konzentration der einen Fällungskomponente die primären Teilchen infolge der Ionenadsorption stabiler werden.

Das zweite Maximum in der Fällungsgeschwindigkeit (bei ca. 0,1 n KHal) entsteht infolge der Koagulationseinwirkung der Gegenionen und wird mit zunehmender stabilisierender Wirkung der Halogenionen, welche auf der Oberfläche der heteropolaren Kristalle adsorbiert werden, gegen höhere Konzentrationen des Kaliumions verschoben. Die Grenze des Koagulationsmaximums wird vom besonders instabilen Silberrhodanid zum besonders stabilen Silberjodidsol verschoben. Sowohl die Fällungskurven für das im Überschuß des Kaliumrhodanids gefällte Silberrhodanid, als auch die Koagulationswerte für ein einwertiges

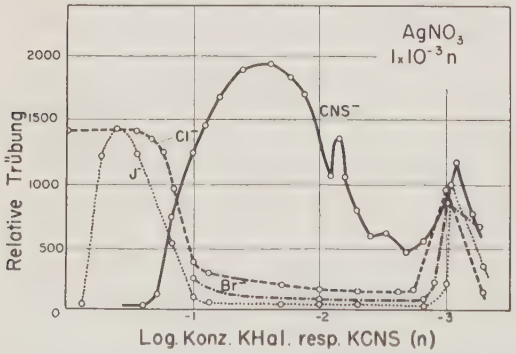


Abb. 19. Fällungskurven des Systems $AgNO_3$-KCl bzw. KBr bzw. KJ 4 min nach dem Vermischen und des Systems $AgNO_3$-KCNS 1 min nach dem Vermischen.

Ion in Abhängigkeit von der Konzentration des stabilisierenden Ions zeigen, daß schnelles Teilchenwachstum auch in jenem Gebiete, in dem gute Bedingungen für die Stabilität entstehen müßten, vorkommen kann. Die relativ hohen Koagulationswerte des Kaliumions (ca. 0,15 N) zeigen, daß dann, wenn die Koagulationserscheinungen in diesem System eine entscheidende Rolle spielen würden, eine schnelle Koagulation in Gebieten, in denen die komplexe Niederschlagslöslichkeit besteht, vorkommen müßte (siehe die Abb. 20).

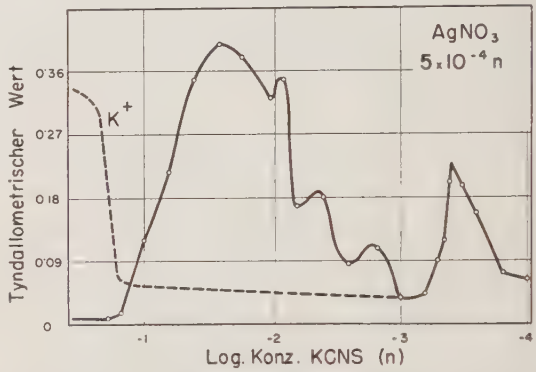


Abb. 20. Fällungskurven des Systems $AgNO_3$ (0,0005 normal)-KCNS (var.) mit dem Koagulationsgebiete des Kalium-Ions 1 min nach dem Vermischen.

Obgleich die hohen Koagulationswerte für ein einwertiges Ion auf große Ladung der primären Partikeln hinweisen, was auch in Übereinstimmung mit den Resultaten von Frumkin (20) und Fajans (21) über die hohe Adsorbierbarkeit der Rhodanidionen steht, ist die stabilisierende Wirkung dieses Ions auf ein sehr enges Gebiet beschränkt; und die Niederschlagspartikeln werden gröber, beinahe unabhängig von der festgestellten Koagulationseinwirkung der Gegenionen. Man kann diese Erscheinung unter der Voraussetzung verstehen, daß schon ein verhältnismäßig kleiner Überschuß der Rhodanidionen die Niederschlagslöslichkeit vergrößert (siehe die Abb. 6), daß in einem solchen Medium Teilchen mit einer unregelmäßigen Oberfläche entstehen. Die Rhodanidionen zeigen eine starke Affinität für eine Oberfläche, vergrößern deren Löslichkeit und verursachen den Übergang von Kristallmasse von den Stellen der größeren an die Stellen der geringeren Löslichkeit. Infolge solcher dynamischen Oberflächenprozesse ändert sich völlig der Charakter der Adsorptionsschichten, und zwar in unserem Falle im Sinne

der Stabilitätsverminderung der primären Partikeln.

Obwohl das experimentelle Eindringen in den Mechanismus solcher Vorgänge mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, konnte man indirekt durch die Umladung der primären Teilchen mit dem Thorium-Ion und durch Einwirkung der Gelatine feststellen, daß diese schnellen Aggregationsprozesse nicht verlangsamt werden. Bei Gelatine hätte dies insbesondere der Fall sein müssen, wenn es sich um gewöhnliche Koagulationsprozesse handeln würde (22).

Ähnliche Erscheinungen konnten Kolthoff und Noponen (23) beim Bariumsulfat feststellen und daraus den Schluß ziehen, daß alle Faktoren, welche die Löslichkeit der Kristalle in der Grenzschicht vergrößern, die Selbstvervollkommnung (selfperfection) verursachen. Jonker und Kruyt (24) konnten auf dem röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Wege an den Silberhalogenid-Niederschlägen konstatieren, daß die primären Teilchen verhältnismäßig schnell aggregieren, sogar auch in Gebieten, in denen sie stabil sein müßten. Unsere experimentellen Resultate zeigen, daß das Kristallitwachstum des Silberrhodanid-Niederschlages besonders stark ist und daß gerade deshalb, und nicht wegen der geringen Adsorbierbarkeit der Rhodanid- bzw. Silberionen, hier ein schnelles Teilchenwachstum besteht.

Dieser beträchtliche Unterschied in den Fällungsprozessen zwischen den Silberhalogeniden auf der einen und dem Silberrhodanid auf der anderen Seite kann man auf die wesentlich verschiedene Form des Rhodanidions, das stabförmig und ziemlich lang ist (25), zurückführen, so daß das Kraftfeld um dieses Ion erheblich von dem der Halogenionen abweicht.

Inwieweit das Fällungsmedium das kinetische Bild der Niederschlagsausscheidung beeinflußt, sieht man deutlich auf der Abb. 21, aus der die Fällungskurve der Silberrhodanid-Fällung im Überschuß vom Silbernitrat dargestellt wird.

In diesem Falle ist die Komplexlöslichkeit beträchtlich niedriger, denn man kann das Fällungsbild teilweise durch die kolloidchemischen Eigenschaften der primären Partikeln erklären. Aus dem Kurvenverlauf der Koagulationswerte für das Nitration, der gerade an der Stelle des raschen Umschlages der Fällungsgeschwindigkeit

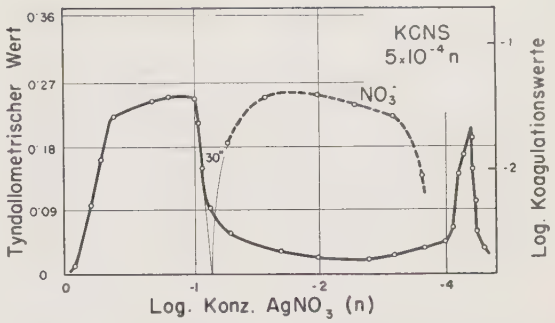


Abb. 21. Fällungskurve des Systems KCNS (0,0005 normal)-$AgNO_3$ (var.) mit der Kurve der Koagulationswerte des NO_3-Ions in Abhängigkeit von der $AgNO_3$-Konzentration (30 sec nach dem Vermischen).

auf null fällt, kann man eindeutig feststellen, daß dieser Umschlag infolge der Koagulationseinwirkung dieses Ions erfolgt.

Allgemein dominieren aber bei der Fällung des Silberrhodanids im Überschuß der einen Reaktionskomponente die Erscheinungen des Kristallwachstums über die reinen Koagulationsprozesse, und zwar im Sinne der Einwirkung auf die Oberflächen-Struktur (die primären Teilchen bleiben in kolloiden Dimensionen, wie durch die röntgenographischen Untersuchungen festgestellt wird) bzw. im Sinne des direkten Kristallwachstums (Ostwald-Reifung) unmittelbar an der Grenze der Komplexlöslichkeit und der festen Phase (die primären Teilchen sind dann größer als 10^{-3} mm).

Zusammenfassung

1. Es werden die typischen Fällungskurven des Systems $AgNO_3$-KCNS in den wäßrigen Lösungen untersucht. Es werden die Gebiete des isoelektrischen Maximums (welches von den äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten deutlich verschoben wird), das Gebiet der stabilisierenden Wirkung des Überschusses einer Reaktionskomponente und die Grenze der Komplexlöslichkeit des Silberrhodanids im Kaliumrhodanid bzw. Silbernitrat festgestellt.

2. Es werden die Eigenschaften in den einzelnen Gebieten mittels der Stabilisation und der annähernden Bestimmung der primären Teilchengröße durch die röntgenographische Methode bestimmt. Die Niederschläge, die in Anwesenheit von überschüssigem Kaliumrhodanid erhalten wurden, sind beträchtlich kompakter und schwer peptisierbar, während in Anwesenheit von überschüssigem Silbernitrat sehr labile Aggregate entstehen. Die Größe der primären Teilchen ist in allen Fällungsgebieten innerhalb der kolloiden Dimensionen, ausgenommen an der Grenze der Komplexlöslichkeit und der festen Phase, an der die einzelnen Teilchen größer als 10^{-3} mm sind (Ostwald-Reifung). Die Struktur des Niederschlages ist in allen Fällungsgebieten die gleiche, und die großen Unterschiede der Fällungsgeschwindigkeiten unter den ver-

schiedenen Bedingungen kann man nicht auf die Veränderungen des Kristallgitters zurückführen.

3. In den Gebieten der relativ größeren Stabilität der primären Teilchen wird die Koagulationswirkung der Elektrolyte untersucht. Mit zunehmender Konzentration des stabilisierenden Ions wird der Koagulationswert für einwertige Ionen erhöht, für dreiwertige erniedrigt, für zweiwertige bleibt der Wert annähernd konstant, während sich bei dem vierwertigen Thorium-Ion die schon bekannten Umladungseffekte offenbaren.

Durch Vergleich mit den analogen Resultaten bei Silberhalogeniden konnte man auf eine große Ladung an den primären Teilchen des negativen Sols schließen, in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren (starke Affinität des Rhodanidions gegenüber der heteropolaren Oberfläche der Teilchen). Der Kurvenverlauf der Koagulationswerte für die dreiwertigen Gegenionen in Abhängigkeit von der Konzentration des stabilisierenden Ions ist gerade umgekehrt dem Gange, den man nach der Verwey-Overbeekschen Theorie erwarten müßte. An den negativen Solen wurde auch die Burton-Bishopsche Regel über die Abhängigkeit der Koagulationswerte von der Solkonzentration untersucht und festgestellt, daß diese Regel nur eine sekundäre Folge der Veränderung der Sol-Ladung darstellt. Die reelle Abhängigkeit der Koagulationswerte von der Solkonzentration ist nur in den verdünnten Solen erreichbar, in denen die Adsorptionseffekte der Gegenionen vernachlässigt werden können. In diesen Fällen weisen die verdünnteren Sole eine größere Stabilität auf, in Übereinstimmung mit der Kinetik der Koagulationsprozesse (Smoluchowski).

4. Die kolloide Silberrhodanidphase, im Vergleich mit der bei den Silberhalogeniden, zeigt eine beträchtlich niedrigere Stabilität infolge des spezifischen Teilchenwachstums. Bei der Silberrhodanidfällung überlagern sich die Prozesse des Kristallwachstums in der Form der oberflächlichen Rekristallisation, der Kristallisationsaggregation und der Ostwald-Reifung den Elektrokoagulationsvorgängen. Dieser Unterschied im Wachstum der Silberrhodanidkristalle gegenüber den Silberhalogeniden wurde im Zusammenhang mit der Größe, Form und Anordnung des elektrischen Feldes des zusammengesetzten Rhodanidions gebracht, das sich auch in der auffallenden Fähigkeit zur Komplexbildung und im verschiedenen Aufbau der Kristalloberfläche manifestiert.

Literatur

1) Tamman, G. und E. Gronow, Z. anorg. Chem. **250**, 57 (1931).
2) Weimarn, P. P., Die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes (Dresden und Leipzig 1925).
3) Siehe z. B.: H. R. Kruyt und M. A. M. Klompé, Kolloid-Beih. **54**, 494 (1943); H. R. Kruyt und S. A. Troelstra, Kolloid-Beih. **54**, 262 (1943); E. Matijević und B. Težak, Kolloid-Z. **125**, 1 (1952).
4) Basinski, A., Kolloid-Beih. **36**, 257 (1932).
5) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 175**, 219 (1935).
6) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 1557 (1951).
7) Fajans, K., Z. Krist. **61**, 18 (1925).
8) Hellwig, Z. anorg. Chem. **25**, 166 (1900).
9) Occleshaw, V. J., J. Chem. Soc. **000**, 2407 (London 1932).
10) Randall, M., Merle und J. O. Haeford, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 189 (1930).
11) Stubičan, V. und B. Težak, Arhiv kem. **22**, 75 (1950).
12) Težak, B., Glas hem. druš. Kr. Jug. **4**, 3 (1933).
13) Sheppard, S. E. und R. H. Lambert, Colloid Symposium Monograph.
14) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 190**, 257 (1942).
15) Haber, F., Ber. **55**, 1717 (1922).
16) Bloch, R. und K. Möller, Z. phys. Chem. **152**, 245 (1931).
17) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 1567 (1951).
18) Težak, B. und Mitarbeiter, J. Phys. Chem. **57**, 301 (1953).
19) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, Arhiv kem. **20**, 1 (1948).
20) Frumkin, H., Z. phys. Chem. **109**, 46 (1924).
21) Fajans, K., Naturwiss. **9**, 729 (1921).
22) Težak, B. und S. Kratohvil-Babić, Arhiv kem. **24**, 67 (1952).
23) Kolthoff I. M. und G. E. Noponen, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 197, 499, 505 (1938).
24) Jonker, G. H. Diss. (Utrecht 1943).
25) Beard, C. J. und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **15**, 762 (1947); J. Amer. Chem. Soc. **71**, 929 (1949).

Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Ionotrope Gele von Polyuronsäuren

I. Bildung und Verhalten

Von Heinrich Thiele und Geert Andersen

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1954)

Die biologische Substanz ist nicht amorph, sondern setzt ihre histologische Struktur bis zu den molekularen Formelementen fort (E. Fischer). Ihr mizellarer Bau als eine Struktur mit geordneten Gitterbereichen (Frey-Wyssling 1938) ist kenntlich an den von Nägeli 1862 und Herzog und Gonell 1925 geforderten Eigenschaften: Doppelbrechung, Quellung und Ionenaustausch. Dies läßt sich bei fast allen nativen Stoffen bis auf wenige Ausnahmen nachweisen. Versuche zur Synthese solcher biologischer Gelstrukturen von Liesegang 1935, Leduc 1929, Rhumbler 1921 und anderen lieferten bisher niemals Systeme, welche alle drei Eigenschaften zugleich besaßen, sondern man findet meist nur die eine oder gar

keine der zu fordernden Voraussetzungen erfüllt, wie bei Liesegang-Ringen als isotropem, kristallinem Reaktionsprodukt zweier Ionen. Liesegang-Ringe ähneln biologischen Strukturen allein durch das Auftreten einer Periodizität, die Frey-Wyssling 1938 als charakteristisch für die lebende Substanz bezeichnet.

Auf der Suche nach der Ursache der auftretenden Ordnung etwa in Zellwänden war man über Vermutungen nicht hinausgekommen, Rudall 1950, Stewart und Mühlethaler 1953. Weiß zeigte 1949 daß mechanische Kräfte, etwa durch Turgorschwankungen, eine Teilchenorientierung bewirken können. Allgemein wird die Bedeutung der Entquellung bei Orientierungsvorgängen anerkannt (Herzog 1932, Müller 1941). Durch eine Entquellung kommen die Teilchen in eine engere Berührung miteinander und durch zunächst weitreichende Kräfte ordnen sie sich. Es sind vermutlich die gleichen Kräfte, wie sie auch in den Mesophasen oder Taktophasen (Zocher 1935) oder den Myelinfiguren (Nageotte 1936) wirken.

1929 erkannte Bechhold, daß Gelstrukturen, wie sie bei einer gerichteten Koagulation entstehen müßten, die von Nägeli geforderten Eigenschaften Doppelbrechung und Quellungsvermögen zeigen sollten. Das spontane Auftreten von geordneten Strukturen wie Taktophasen (Zocher) wurde mehrfach beobachtet, doch ließ sich eine geordnete Koagulation damals experimentell nicht verwirklichen. Bechhold schreibt ihr „in biologischer Hinsicht die größte Bedeutung zu". Er fährt fort: „Die gerichtete Koagulation ist die Grundlage für Strukturbildung, Formgebung und Wachstum in Organismen." Scherrer 1918 und Herzog und Janke 1920 vermuten ebenfalls, daß „in zahlreichen Bestandteilen und Gebilden von Organismen die regelmäßige axiale Anordnung micellarer Primärteilchen durch gerichtete Koagulation" vor sich gehen müsse. Die gleiche Auffassung vertritt F. Haber, wenn er schreibt: „Das, was wir Wachstum nennen, ist die gittermäßige Vermehrung organischer Substanz bei größter Verlangsamung der Niederschlagsbildung" (1922).

Eine gerichtete und geordnete Koagulation ist nun die Bildung ionotroper Gele (Thiele 1948). Wie in den Untersuchungen gezeigt worden ist, haben ionotrope Gele alle drei Eigenschaften, die für biologische Gelstrukturen zu fordern sind: Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustauschvermögen. Die gerichtete Koagulation anisotroper Kolloide durch Ionen, genannt Ionotropie (Thiele und Micke 1948, 1950), ist nicht in dem Sinne eine Koagulation, daß sich festes Koagulat und Flüssigkeit abtrennen, sondern das Kolloid wird nur partiell entladen, so daß sich ein Gel bildet.

Während „normalerweise ungeordnete Reaktionspartner zu ungeordneten Reaktionsprodukten reagieren" (Patat 1953), tritt bei ionotropen Reaktionen ein geordnetes Reaktionsprodukt auf. Neben die mechanischen, elektrischen und magnetischen Kräfte, die langgestreckte Solteilchen orientieren können, sind daher chemische Kräfte zu stellen. Die Überzeugung, daß die Werkzeuge bei der Bildung ionotroper Gele, die Ionen, bei allen physiologischen Vorgängen wichtig sind, sprach Szent-Györgyi 1937 aus, wenn er sagt: „Bei all meinen Untersuchungen wurde ich von der Überzeugung geleitet, daß die ursprünglichen und grundlegenden Funktionen der lebenden Substanz durch Ionen hervorgebracht werden. Ionen sind die mächtigen Werkzeuge...".

Bonner stellte 1936 bei Versuchen über Pektine fest, "that ions between the chains aid greatly in orientation of the chains nearly closed parallel to another". Auch Netter 1946 vermutet mannigfache Wechselwirkungen zwischen Ionen und Kolloiden, die bisher nicht untersucht worden seien. Ähnlicher Meinung ist auch Rinne 1931.

Wir werden zeigen, daß die mit nativen Stoffen durch gerichtete Koagulation dargestellten Gelstrukturen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten den biologischen Gelstrukturen im Sinne von Nägeli und Bechhold vergleichbar sind. Unsere Versuche sind Modellversuche. Die Bedeutung solcher Modelle für das Entstehen und Verhalten biologischer Strukturen ist seit Pfeffers osmotischer Zelle und Warburgs Modell der Atmung unumstritten. Durch Anwendung der Popoffschen Gesetze konnte Schmidt 1934 beim Zusammenwachsen von Sphärokristallen die Entstehungsweise der sphäritischen Verkalkung im Zahnbein erkennen und erklären. Deuel empfiehlt 1953, als Modellsubstanz zum Studium der Verankerung von Pektinsäure im Protopektin die ballastreichen

Pektine als lösliches Protopektin zu verwenden.

Ziel dieser Arbeit war, festzustellen, ob der geordneten Koagulation und Gelbildung eine Bedeutung für physiologische Vorgänge des Wachstums zukommen kann. Hierzu wurden zunächst weitere Gesetzmäßigkeiten aufgeklärt. Dabei hat sich bestätigt, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind und daß die Ordnungsvorgänge vom Sol zum Gel durch Ionen reversibel gestaltet werden können. Reproduzierbarkeit und Reversibilität sind somit gegeben.

Da ionotrope Gele bisher nur aus anorganischen oder unphysiologischen Substanzen wie etwa V_2O_5, Graphitsäure, Fe-oxyd oder Hg-sulfosalizylsäure erhalten waren, mußten zunächst geeignete native Stoffe gesucht werden. Als geeignet fanden wir Alginsäure, Pektinsäure und andere natürliche Poly-Uronsäuren aus Meeres- und Landpflanzen, sowie Desoxy-Ribonucleinsäure.

I. Die geordnete Koagulation

1. *Polyuronsäuren*

Alginsäure und Pektinsäure sind kolloide makromolekulare Verbindungen und gehören zu den Polysacchariden. Ihre Makromoleküle sind fadenförmig und wahrscheinlich unverzweigt, sie enthalten als Polysäuren Karboxylgruppen. Beide kommen in pflanzlichen Geweben vor und haben enge Verwandtschaft mit Zellulose, Abb. 1.

1. *Alginsäure*

Bei der Extraktion von Braunalgen mit Alkali fand E. Stanford 1883 eine viskose Flüssigkeit. Er nannte sie erst Algin und nach Erkennung ihres Säurecharakters Alginsäure. Von ihm als Bestandteil angenommener Stickstoff erwies sich später als Verunreinigung. Nelson und Cretcher 1929 und 1930 stellten durch Säurehydrolyse fest, daß d-Mannuronsäure der monomere Baustein ist. $C_6H_8O_5$ nahmen sie als Formel dieser Polysäure an, in der die Karboxyle frei und die Aldehydgruppen konjugiert vorliegen sollten. Hirst et al. 1939 konnten dann die 1,4-β-glukosidische Verknüpfung der Mannuronsäure-Einheiten nachweisen. Astbury 1945 fand erstmalig Faserdiagramme bei gestreckten Alginsäurefasern. Das Auftreten von kristallinen Faserbereichen gestattet die Annahme von langgestreckten Hauptvalenzketten von Mannuronsäure-Einheiten in der Pyranoseform. Die Identitätsperiode dieser Poly-Mannuronsäure beträgt 8,7 Å und bleibt damit hinter dem Wert 10,3 Å der Zellulose zurück. Astbury konnte diese unerwartete Diskrepanz durch Hinweis auf zwei mögliche Formen der Anordnung der Pyranoseringe erklären. Diese sind ineinander überführbar. Daher kann man je nach Präparation der Fasern wechselnde Werte für die zwei Uronsäure-Einheiten einschließende Periode zwischen 8,7 Å und 10,3 Å erhalten (Astbury 1947, Tallis 1950). Die Konstitution wurde 1952 von Chandra, Hirst und Percival bestätigt. Abb. 1 zeigt die heute angenommene Strukturformel von Alginsäure und Pektinsäure im Vergleich mit Zellulose. Die Regelmäßigkeit ihrer Struktur erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten in regelmäßigen Abständen, wie auch bei der Zellulose (Mc Dowell 1952).

Alginsäure ist in Wasser und Lösungsmitteln nahezu unlöslich, doch steigt ihre Dissoziation mit abnehmender H-Ionen-Konzentration des Lösungsmittels so weit, daß die Salze der Alkalien löslich sind. Die Löslichkeit beginnt bei etwa p_H 3.8. Unterhalb dieser p_H-Werte fällt die Alginsäure unlöslich aus. Bestimmungen des Äquivalentgewichtes durch Titration ergeben bei scharf getrockneten Präparaten 176, bei normal getrockneten 196 (McDowell 1952, Dillon und McGuiness 1931, Barry und Dilllon 1936). Wahrscheinlich kann Wasser an den cis-ständigen Hydroxylgruppen angelagert werden. Löslich sind neben Salzen einwertiger Kationen die von Mg und $Fe^{\cdot\cdot}$ und der meisten organischen Basen. Von den unlöslichen Salzen bilden Cu, Al, Zn, Ni und Ag lösliche Komplexverbindungen mit Ammoniak (Janistyn 1947, Nowodranow 1935).

Technisch wichtig sind die Salze der Alginsäure, die Alginate, wegen der hohen Viskosität ihrer Lösungen, die mit zweiwertigen Metallionen unlösliche Koagulate geben (USP 1947). Das stöchiometrisch berechenbare Gleichgewicht zwischen kolloidem Anion und mono-

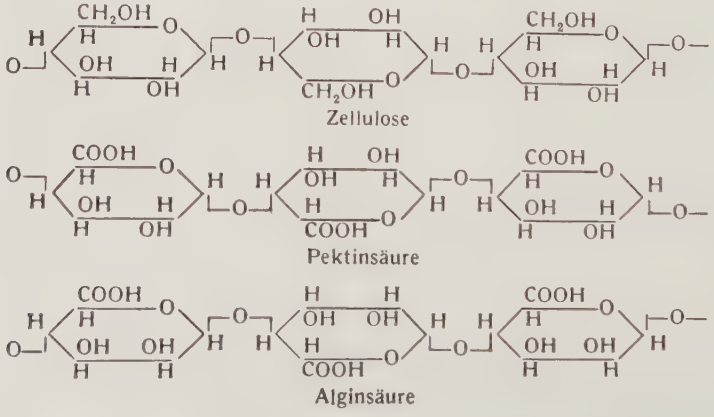


Abb. 1 Zellulose, Pektinsäure und Alginsäure

merem Kation wird am Äquivalenzpunkt, bei etwa p_H 7,5 erreicht (Deuel et al. 1953). Für die Wirkung zweiwertiger Ionen wird vielfach Brückenbildung zwischen zwei Karboxylgruppen benachbarter Ketten angenommen (cross-linkings) (Speakman und Stott 1934, Ferry 1948, Baker 1948, Mongar und Wassermann 1947, Henglein 1950). Deuel et al. 1950 glauben nicht, daß diese örtlich fixiert sind. Die unlöslichen Salze fallen gallertig aus. Durch Ionenaustausch gegen einwertige Ionen können die Koagulate wieder in Lösung gebracht werden. Dabei ist nicht so sehr der p_H-Wert der Salzlösungen wichtig, als ihre Ionen-Konzentration oder besser — Aktivität (Mongar und Wassermann 1952, Thiele und Schyma 1953). Daher ist die Auflösung auch in Neutralsalzen wie Citrat möglich. Durch topochemische oder permutoide Reaktion können Kationen ausgetauscht werden, ohne daß das Alginat gelöst zu werden braucht.

Alginsäure kommt in Braunalgen der Gattungen Laminaria, Fucus u. a. vor, in Mengen bis zu 35%. Die technische Gewinnung erfolgt durch Sodaextraktion (Chapman 1950, LeGloahec-Prozeß u. a.). Bei schonender Extraktion erhält man Alginate mit Molekulargewichten von 186 000 und mehr (Donnan und Rose 1950). Die Werte dieser Autoren lassen auf Polymerisationsgrade von 220 bis 860 Uronsäure-Einheiten schließen. Mit der Ultrazentrifuge fand Hartley 1948 Molekulargewichte von 50—75 000 und zeigte damit wie Donnan und Rose die Polydispersität der Teilchengröße. Heen 1938 fand durch Viskositätsmessungen 15 000, das sind 80 Einheiten und damit die Größenordnung einer mittleren Handelszellulose.

Es ist bis heute nicht entschieden, ob das Alginatmolekül eventuell schwach verzweigt ist (McDowell 1952). Als typischer Kolloidelektrolyt steigt der Wert für die Beziehung spez. Viskosität zu Konzentration mit der Verdünnung Wie bei Pektin ist nicht bekannt, ob die Moleküle in Lösung mehr einzeln vorliegen (Merril und Weeks 1945) oder aggregiert sind (Kertesz 1929 und 1951).

Für unsere Untersuchungen standen hoch- und niederviskose Handels-Alginate zu Verfügung.

Eigenschaften der verwendeten Alginsäure, Na- und NH_4-Alginate

Aussehen: Hellgelbe, faserige, lockere Pulver

Reinheit von Na-Alginat und Alginsäure: titrimetrisch nach Cameron, Ross und Percival 1948 und dem Faktor 96/100. Wassergehalt nach Black, Cornhill und Bewar 1952:

99,11 bis 99,25% Polyuronsäure in der aschenfreien Trockensubstanz.

Wassergehalt: Je nach Luftfeuchtigkeit zwischen 10 und 16%

Na-Gehalt: 10,32% Na der aschenfr. Trockensubstanz, d. h. 89,5% der Theorie (Lunde 1938).

Aschengehalt von	1. NH_4-Alginat	2. Alginsäure
vor der Reinigung	0,645%	0,811%
nach der Reinigung	0,415%	0,323%

Viskosität: siehe Seite 80.

Über Alginsäure gibt es noch keine zusammenfassende Literatur wie über Pektinsäure.

2. *Pektinsäure*

Über die Pektinstoffe findet man rund 2000 Publikationen. Zusammenfassend berichteten Kertesz 1951, Deuel 1943, Deuel et al. 1953, Hottenroth 1951 und Maass 1951. Weil sich viele Analogien zu der Alginsäure ergeben, beschränken wir uns bei der Beschreibung der Pektinsäure auf das zum Verständnis notwendige.

Allgemein gebräuchlich ist heute die Nomenklatur der Pektinstoffe von Kertesz et al. 1944 und Eichenberger 1943.

Tabelle 1

Nomenklatur der Pektinstoffe

Bezeichnung	Chemische Charakterisierung
Pektinsäure ..... Salz: Pektat	Polygalakturonsäure (α-1, 4-d-)
Pektin ..... Salz: Pektinat	partiell mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure
Protopektin	in pflanzlichen Geweben verankerte Pektinstoffe

Pektinstoffe kommen in oft hohen Prozentsätzen in den Mittellamellen (Mangin 1890) und in den primären Membranen (Frey-Wyssling 1940 b) der meisten Pflanzen vor. Anderson et al. 1937 zeigte ihre Anwesenheit in vielen Holzgeweben. Ergle und Blank 1947 wiesen Pektinstoffe in Mikroorganismen nach. Die Pektinsäure ist in bisher unbekannter Weise (Pallmann, Weber und Deuel 1944) im Protopektin (Tschirch 1907) verankert. Dieses ist unlöslich. Bonner 1936 und Bock 1943 machen Ca-Brücken zwischen den Ketten dafür verantwortlich. Pektinsäure ist in höherem Maße mit begleitenden Stoffen wie Galaktan und Araban vergesellschaftet als Alginsäure (Chapman 1950). Teilweise scheinen die Begleitstoffe (Speiser 1947) hauptvalenzmäßig mit den Polysäureketten verknüpft zu sein (Deuel et al. 1953). Charakteristisch für natürlich vorkommende Pektinsäure ist ein gewisser Gehalt an Methoxylgruppen. Die Karboxylgruppen sind partiell mit Methanol verestert. Enzymatische Ent- und Veresterungsvorgänge verändern den Methoxylgehalt während Wachstum und Reifung. Technisch werden Pektine vor allem aus Citrusalbedo, Apfeltrestern und Zuckerrübenschnitzeln gewonnen.

Von der Alginsäure unterscheidet sich Pektinsäure durch trans-Stellung der Hydroxyle, α-glukosidische Verknüpfungen (Hirst und Jones 1946) sowie durch kleinere digyrische Symmetrie (Frey-Wyssling 1938b). Der kleinere Winkel zwischen zwei Galakturonsäure-Ringen macht das Molekül weniger flexibel als das von Alginsäure (Palmer und Lotzkar 1945). Mit steigendem Veresterungsgrad (Deuel 1943) sind u. a. eine größere Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren und verminderte Flockbarkeit mit zweiwertigen Kationen verbunden. Hochveresterte Pektine sind weder mit Säure noch mit Elektrolyt koagulierbar wie Alginat. Aber durch Lösungsmittel wie Äthanol und Aceton lassen sich Pektate, Pektinate und Pektine wie Alginate aus ihren wässerigen Lösungen ausfällen.

Der Polymerisationsgrad ist etwa der gleiche wie der von Alginsäure. Schneider und Fritsch 1936 fanden Molekulargewichte zwischen 30 000 und 200 000. Die Verankerung im Gewebe, also im Protopektin, erfordert Extraktionsprozesse, die nicht so schonend sind wie für Alginat. Daher sind die Handelpektine mehr heterodispers und enthalten Teilchen sehr ungleicher Kettenlänge. Man kann nur von einem mittleren Molekular- oder Mizellgewicht sprechen, (Kertesz 1951). Eine Reihe von Eigenschaften beider Polyuronide, wie Quellbarkeit, Gelbildungsvermögen u. a.

ändern sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Man kann polymerhomologe Reihen aufstellen.

Pektin- und Alginsäure können mikrobiell (ISR 1952 Waksman und Allen 1934) und enzymatisch (Solms Deuel und Anyas-Weiß 1952) abgebaut werden. Sie müssen daher bei allen Untersuchungen steril gehalten werden. Darauf haben wir besonders geachtet.

Für unsere Untersuchungen standen hoch- und niederveresterte Apfelpektine sowie enzymatisch entestertes Citrus-Pektin zur Verfügung*).

Für quantitative Untersuchungen wurden diese Substanzen je nach Verwendungszweck verschieden gereinigt (Kertesz 1951). Meistens erfolgte dies durch Umfällen, mit 1 ml konz. HCl auf 100 ml Äthanol. Schneider und Bock 1937 empfehlen dies zur Hydrolyse der begleitenden Hemizellulosen.

Optische Eigenschaften von Pektin- und Alginsäure

Angaben und Untersuchungen über die optische Anisotropie von Alginsäure finden sich nur bei Mongar und Wassermann 1949 und 1952. Die Fasern und Mizellen scheinen positiv zur Länge eigendoppelbrechend zu sein. Im Gegensatz zu Pektin veränderte sich bei unseren Untersuchungen das Vorzeichen der Doppelbrechung beim Entquellen mehrere Tage über P_2O_5 im Vacuum nicht. Die Zunahme des Gangunterschiedes bei der Quellung sollte in Analogie zum Verhalten des Pektins durch Formdoppelbrechung bedingt sein.

Protopektin im pflanzlichen Gewebe ist optisch isotrop (Frey-Wyssling 1936 und 1948). Entweder herrscht statistische Isotropie durch regellose Verteilung der anisotropen Pektinsäure, oder ihre Doppelbrechung ist durch andere Substanzen maskiert.

Pektinsäure ist in Bezug auf die Längsachse von Fasern oder Mizellen negativ eigendoppelbrechend und wird dann beim Quellen in Wasser durch Überlagerung positiver Formdoppelbrechung positiv gesamtdoppelbrechend (v. Iterson jr. 1933). Im Gegensatz zu anderen Autoren konnte Pilnik 1946 bei der Strömungsdoppelbrechung das Vorzeichen der Eigendoppelbrechung als negativ nachweisen. Das Vorzeichen der Doppelbrechung des Pektinats im ionotropen Gel ist positiv in Bezug auf die Längsachse der Mizellen. Das entspricht einer negativen Sphäritendoppelbrechung, bezogen auf den Radius. Wir müssen annehmen, daß es sich dabei um Formdoppelbrechung handelt. Die negative Eigendoppelbrechung der Pektinteilchen im ionotropen Gel ist überlagert. Wird das ionotrope Gel in ein Xerogel überführt, kommt es zu einer Umkehr des Vorzeichens, und zwar nur bei Pektinen.

Die Strömungsdoppelbrechung nimmt mit steigender Neutralisation des Pektinats durch Streckung der Teilchen zu und fällt bei Kettenverkürzung ab. Eine quantitative Beziehung zwischen Fließanisotropie und Kettenlänge, eine spezifische Doppelbrechung (Signer 1936), läßt sich bei Pektinen nicht finden (Pilnik 1946). Heterodispersität der Pektinteilchen macht sich durch Änderungen des Orientierungswinkels bemerkbar. Das ist der Mehrkomponenten-Typ des Brechungskreuzes von Snellmann und Säverborn 1940.

*) Für die Überlassung von Pektinproben danken wir den Firmen Pomosin Ges. Frankfurt, Vahrmeyer und Kruse Bramsche sowie d. US Department of Agriculture Philadelphia (Penn. USA). Alginat stellten die Firmen Henkel/Düsseldorf und Laue/Hamburg zur Verfügung.

2. *Darstellung der Sole und der ionotropen Gele. Messung der Doppelbrechung.*

1. *Darstellung der Sole*

Eine auf Trockensubstanz berechnete Menge lufttrockenes Na- oder NH_4-Alginat wird mit wenig destilliertem Wasser angequollen. Zum Verbessern der Löslichkeit empfohlene Zusätze wie Glyzerin (Janistyn 1947) wurden nicht verwendet. Unter ständigem Rühren wird mehr Wasser zugegeben und das Sol über Nacht zum Quellen stehen gelassen. Von Ungelöstem wird dann durch das Sol abfiltriert und aufgefüllt.

Steht ein Schnellrührer zur Verfügung, läßt sich die Quellzeit verkürzen. Das lufttrockene Alginat wird im Becher des Rührgerätes in destilliertes Wasser gegeben und etwa 1 Minute stark gerührt. Man läßt nun etwa eine Stunde quellen, indem man jeweils 5 Minuten kurz aufrührt. Das Sol ist bei Konzentrationen unter 1,25% filtrierbar. Diese Beschleunigung ist möglich, weil das Alginat im Gegensatz zu Pflanzengummen nach etwa 15 Minuten seine Quellung beendet hat, wenn für genügende mechanische Zerteilung gesorgt wird (Aenlle et al. 1950). Bei zu starker mechanischer Einwirkung wird nicht die höchstmögliche Viskosität des Sols erreicht.

1%ige Sole hatten eine relative Viskosität von

Na-Alginat ..... 63—130 (20 Grad C)

NH_4-Alginat ..... 85—160

Stellt man solche Alginatsole unter Konstanthaltung von Temperatur, Quellzeit und Konzentration her, so lassen sich reduzierbare Werte für die Viskosität erhalten (Aenlle et al. 1950).

Wir verwendeten wasserklare, farblose bis schwach gelbliche 1%ige Sole. Diese sind — nach einer der beschriebenen Methoden dargestellt — auch bis zu Konzentrationen von 1,25% noch filtrierbar, besonders unter Verwendung von Spezialfiltrierpapieren. Geht man von trockenen Alginaten aus, sind die Sole vor der Filtration immer getrübt. Nach Black, Cornhill und Bewar 1952 handelt es sich bei den Trübungsstoffen um unlösliche Produkte irreversibler Dehydratisierung. Diese lassen sich unter Viskositätsverminderung auch durch Zentrifugieren entfernen (Aenlle et al. 1950). Klare Sole ohne Filtration erhält man nur bei Auflösen frisch gefällter, noch feuchter Präparate. Unreine Alginate ergeben bei der Filtration einen grünlich gefärbten, mitunter nach Seetang riechenden Rückstand auf dem Filter. Schwierigkeiten bei der Filtration treten nur dann auf, wenn die Solkonzentration zu hoch oder die Quellung noch nicht beendet ist.

Erwärmen bei der Herstellung der Sole ist zu vermeiden. Es kommt dabei zu irreversiblen Verminderungen der Viskosität.

Für einige Versuche war eine Reindarstellung der Alginate erforderlich. Dazu arbeiteten wir nach folgender Methode. 1%ige Sole wurden bis zur vollständigen Ausfällung der Alginsäure angesäuert. Diese wurde abgepreßt und in Gegenwart von etwa 50%-igem Äthanol neutralisiert. Das faserige Koagulat wurde nach dem Abpressen mit verdünntem Äthanol nachgewaschen und bei Temperaturen unter 40 Grad getrocknet. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt. Der Aschegehalt konnte so — bestimmt bei NH_4-Alginat — auf 0,415% der TrS. herabgesetzt werden. Durch Elektrodialyse kann man ihn weiter herabsetzen.

Mit Alkohol oder Aceton ausgefällte Alginatfraktionen wurden vor dem Wiederauflösen nicht getrocknet. So läßt sich die Viskosität annähernd konstant erhalten.

Die genaue Konzentration wurde nach Pauli und Sternbach 1938 gravimetrisch durch Eindampfen von je 5 ml Sol bestimmt. Nur bei Zimmertemperatur ist dabei eine weitgehende Entwässerung zu vermeiden (Anhydrische Alginsäureform Lunde et al. 1938). Bei Temperaturen über 40 Grad entweicht aus NH_4-Alginatsolen Ammoniak. Nach Black, Cornhill und Bewar 1952 enthält das Alginat bei der Trocknung bei Zimmertemperatur über P_2O_5 noch 1,5% Wasser. Unsere Werte wurden entsprechend korrigiert.

Besonders NH_4-Alginat-Sole werden leicht von Mikroorganismen befallen. Zunahme des Sedimentes und Viskositätsabnahme sind die Folgen. Zur Vermeidung von Fremdionen verwendeten wir bei der notwendigen Konservierung der Sole entweder Formaldehyd (zwischen 0,05 und 0,075%) (Deuel 1947) oder Kampher (Pauli und Sternbach 1938). Snellman und Säverborn 1940 verwandten Toluol. Konservierend wirken auch geringe Mengen von Silberionen durch Hinzufügen von wenig $AgNO_3$, z. B. 3 Tropfen 0,1 n $AgNO_3$ auf 1000 ml Sol. Statt dessen kann man wenig kolloides Silber anwenden.

Die Wahl des Konservierungsmittels hat sich nach dem jeweiligen Versuch zu richten, so daß der Zusatz das Versuchsergebnis nicht beeinflußt.

Außerdem bewahrten wir die Sole im Eisschrank auf. Sole, die älter waren als 4 Wochen, wurden nicht mehr verwendet. Für quantitative Versuche benutzten wir nur frisch hergestellte, gereinigte Sole. Je besser ein Sol gereinigt ist, desto weniger wird es von Mikroorganismen befallen.

2. *Darstellung ionotroper Gele*

Die gerichtete Koagulation wurde wie bisher in flachen Glasschalen beobachtet, hergestellt durch Aufkitten von Glasringen von 1 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser mit Polyäthylen auf geprüfte spannungsfreie, planparallele Glasplatten. In die Glasschalen wurden je 4 ml Sol pipettiert, zentral auf die Soloberfläche eine Elektrolyt-Lösung aufgetropft und die Schalen für etwa 12 Stunden in einem Kühlschrank (+ 15 Grad C) sich selbst überlassen. Anschließend wurde die Doppelbrechung gemessen.

3. *Messung der Doppelbrechung*

Zur Messung eignen sich nur regelmäßig ausgebildete Gelscheiben. Die quantitative Bestimmung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Quarz-Drehkompensator in einem neuzeitlichen Polarisations-Mikroskop bei 36facher Vergrößerung. Lichtquelle war die eingebaute Niedervolt-Mikroskopierlampe. Wir rechnen mit dem Konventional-Schwerpunkt der Wellenlänge von 550 m μ. Etwaige Abweichungen davon ergeben nach Ehringhaus 1931 nur minimale Fehler für den Gangunterschied. Letzterer wurde nach $\frac{a+b}{2}$ gemessen, in Grad abgelesen und nach der Eichtabelle bezogen auf Luft in mμ angegeben. Das Objekt wurde dazu in Subtraktionsstellung gebracht und der Gangunterschied an sechs bis acht Stellen des Gels ausgemittelt.

Bei kleinen Werten des Gangunterschiedes bis etwa 30 mμ ist die Fehlerbreite $\pm$ 20%, bei größeren $\pm$ 10%. Alle Messungen wurden häufig wiederholt und ergaben innerhalb der Fehlergrenze reproduzierbare Werte. Die Extrapolation der Werte auf Gele gleicher Schichtdicke wurde nur bei Versuchen mit verschiedenen Solkonzentrationen vorgenommen. Vielfach genügen jedoch schon die Vergleichswerte.

3. *Bildungsweisen von Gelen hydrophiler Polyelektrolyte*

Hochpolymere, hydrophile Polyelektrolyte haben die Fähigkeit, verschiedene Arten von Gelen zu bilden. Zum Verständnis des Folgenden soll ihre Bildungsweise und die Möglichkeiten zu ihrer Unterscheidung dargestellt werden.

Die ausgedehnte technische Verwendung der Pektine brachte es mit sich, daß sie bereits eingehend untersucht worden sind. Daher sollen sie hier als Beispiel dienen. Die Pektine kommen in hoch- und niederveresterter Form vor. Das ergibt stofflich gleiche Substanzen von unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit und damit die Möglichkeit zur Wahl der geeigneten Substanz für verschiedene Zwecke.

Hinton zeigte 1940, daß hochveresterte Pektine durch Ansäuern teilweise entladen werden. Die Dissoziation der COOH-Gruppen wird zurückgedrängt. Durch Hinzufügen von wasserbindendem Zucker wird weiter dehydratisiert. Die dadurch erfolgende gegenseitige Annäherung der Fadenmoleküle führt zu einer Vernetzung in Haftpunkten. Beide Faktoren, Entladung durch Säure und Wasserbindung durch gewisse Zucker und andere polar gebaute Stoffe, haben trotz verschiedener Ursachen die gleiche dehydratisierende Wirkung. Neukom 1949 stellt sich den Mechanismus dabei so vor, daß die Karboxylgruppen benachbarter Ketten untereinander ebenso wie die Hydroxyle lose Wasserstoffbrücken bilden, vgl. Henglein 1950.

Niederveresterte Pektine mit stärker ausgeprägtem Polysäure-Charakter haben nun neben der Möglichkeit, Nebenvalenzgele des oben beschriebenen Typus zu bilden, mehr die Fähigkeit zur Bildung chemogener Gallerten. Es kommt nach Baker und Goodwin 1939 zu einer Vernetzung durch Salzbildung. Polyvalente Kationen wie $Ca^{\cdot\cdot}$ bilden Brücken zwischen den Karboxylen jeweils benachbarter Ketten. Diese werden durch heteropolare Hauptvalenzen miteinander verbunden, wie Abb. 2 zeigt. Das Wasser bleibt in dem gebildeten Netzwerk gebunden.

Im Gegensatz hierzu stehen die homöopolaren Hauptvalenzgele, die Deuel 1947 durch Vernetzung der Hydroxylgruppen mit Formaldehyd oder Lost erhielt. Zwischen diesen Extremfällen gibt es alle Übergänge. Auch Gele mit Haupt- und Nebenvalenzen nebeneinander können bestehen.

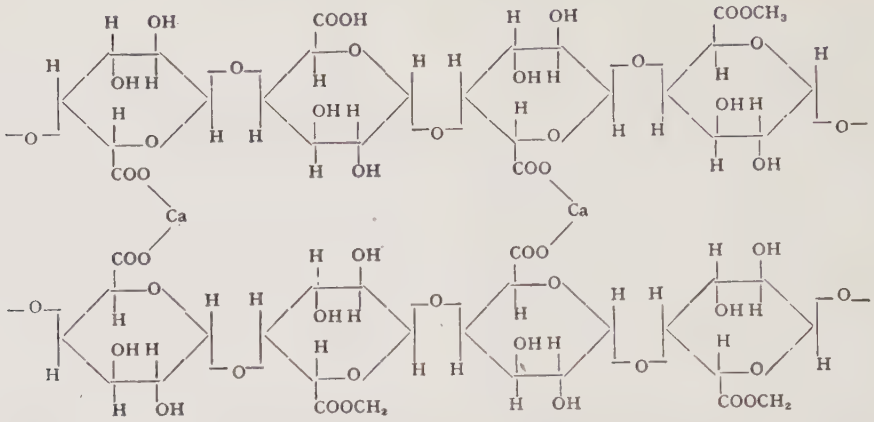


Abb. 2. Vernetzung zweier Pektin-Kettenmoleküle durch Brückenbildung mit Ca nach Baker und Goodwin 1939

Eine einfache Unterscheidung dieser Geltypen ist durch Erwärmen von Gelstücken in Wasser möglich. Wärme ist nur in der Lage, die schwächeren Nebenvalenzen zu lösen. Das heißt, daß Nebenvalenz-Gele in der Wärme schmelzen. Dieser Vorgang ist reversibel; denn beim Absinken der Temperatur erstarrt das geschmolzene Gel wieder, wie etwa Gelatine als thermoreversibles Nebenvalenz-Gel. Dagegen ist ein Hauptvalenz-Gel durch Erwärmen nicht zu schmelzen. Der feste Zusammenhalt zwischen den Ketten bleibt bei diesen thermo-irreversiblen Hauptvalenz-Gelen bestehen. Zwischen beiden Geltypen gibt es Übergänge. Daher lösen sich durch Calciumionen schwach vernetzte, hochveresterte Pektinat-Gele beim Erwärmen langsam.

Nach der obigen Einteilung lassen sich folgende Arten unterscheiden:

A. Nebenvalenz-Gele

A. 1. H-Ionen

2. Wasserentzug durch Trocknung (Xerogele)

3. Wasserbindung
   a) Neutralstoffe (Harnstoff, Zucker)
   b) Neutralsalze (Aussalz-Effekt)

4. Kombination von 1—3

B. Hauptvalenz-Gel

1. heteropolar
   a) Homogenes oder mikroheterogenes, isotropes Gel durch Bindungsverzögerung und Quellsalze
   b) Heterogenes, anisotropes Gel durch gerichtete Ionendiffusion (Ionotropie)

2. homöopolar
   a) Vernetzung durch Formaldehyd, Lost.

A. 1. H-Ionen

Durch Herabsetzen des p_H-Wertes einer Na-Alginat-Lösung wird die Dissoziation der Karboxylgruppen zurückgedrängt. Die absinkende Solvatation läßt die Alginsäure bei p_H 4 ausfallen. Wegen ihres hydrophilen Charakters geschieht dies als Gel. Die sich dabei ausbildenden Brücken sind gebildet durch Nebenvalenzen, vermutlich sind es Wasserstoffbrücken. Nach Freiwass et al. 1948 ist die Ursache der Unlöslichkeit bei Alginsäure eine innere Esterbildung zwischen COOH- und OH-Gruppen. Die Unlöslichkeit der Alginsäure läßt beim Kochen mit Wasser trotz des Charakters als Nebenvalenz-Gel keine Auflösung zu.

2. Trocknung

Rein mechanisches Wasserentziehen beim Eintrocknen eines Na-Alginat-Soles führt durch Näherung und Vernetzung der Teilchen durch Nebenvalenzen zu einem Xerogel mit Folientextur. Die Zunahme der Entropie bei geringer Quellung läßt nur die Annahme schwacher Nebenvalenzen zu. Xerogele sind in Wasser quellbar und löslich. Durch Elektrolyte sind sie in Hauptvalenzgele überführbar.

3. Wasserbindung

a) Neutralstoffe. Durch Einrühren von wasserbindenden Stoffen wie Zucker und Harnstoff in ein Na-Alginat-Sol und anschließendes Erwärmen kann es bei

einem Überschuß von mehr als 70% durch ihr Bestreben nach Solvatation zu einer so starken Dehydratisierung der ionogenen Gruppen kommen, daß der Polyelektrolyt unlöslich wird. Dabei findet eine Vernetzung der Teilchen durch Nebenvalenzen statt. Dieser Wasserentzug hat also, obwohl andere Ursachen, die gleiche Wirkung wie das Herabsetzen der Dissoziation durch Säure. Keine oder schwache Synaerese wird hier gefunden.

b) Neutralsalze. Diese wirken ähnlich wie Neutralstoffe. Doch genügen auf Grund der starken elektrischen Kräfte, die zu einem Herabsetzen des Zeta-Potentials führen, schon kleinere Mengen. Pektine bilden mit $(NH_4)_2SO_4$ Gele (Aussalzeffekt). (Neukom 1949). Meist tritt starke Synaerese ein.

B. 1. *heteropolares Hauptvalenz-Gele*

a) Der ungerichtete Strom polyvalenter Ionen, der beim langsamen Auflösen von $CaCO_3$ und anderen in saurem Alginat-Sol entsteht, führt zu einem mikroheterogenen Hauptvalenzgel. Anwesenheit von Quellsalzen wie Citrat oder Poly-Phosphat verhindert den Wasseraustritt. Diese wirken als Verzögerer für die Gelbildung und bewirken die Entstehung homogener Hauptvalenzgele.

b) An der Grenzfläche zwischen Sol und Elektrolyt bildet sich eine Membran. Die Gelbildung erfolgt durch Diffusion durch diese Membran hindurch. Es entstehen kontinuierlich Mikromembranen. Die dabei auftretende Synaerese ist ionenspezifisch unterschiedlich stark. Der gerichtete Ionenstrom führt zur Bildung eines heterogenen ionotropen Gels durch geordnete Koagulation.

Thiele und Kienast 1952 veranschaulichen den zunehmenden Ordnungsgrad vom Sol über das thixotrope Gel zum ionotropen Gel. Es konnte elektronenoptisch am Beispiel des V_2O_5-Sols gezeigt werden, daß beim thixotropen Sol bereits eine gebietsweise Ausrichtung und Streckung der Teilchen eintritt. Dies wird durch Nebenvalenzkräfte bewirkt. Die Kräfte sind schwach und treten gegenüber den stärkeren heteropolaren Hauptvalenzkräften bei einer ionotropen Ausrichtung der Teilchen zurück. Es ist daher möglich, aus einem Nebenvalenzgel durch gerichteten Ionenstrom ein ionotropes Hauptvalenzgel zu erhalten.

Dabei können die Teilchen entweder ihre Lage behalten, wie das für die permutoide, topochemische Umwandlung der Xerogele des Typus A 2 gezeigt wird. Oder es kann zu einer Umlagerung der Teilchen kommen, wenn etwa mit einem Gel des Typus A 3a der ionotrope Versuch durchgeführt wird. Bevor es durch Neutralsalz zu einem Sol zum Gel des Typus A 3b kommt, werden meist thixotrope Vorstufen durchschritten. Durch stark richtende Elektrolyte erzielt man eine Umlagerung der Gelteilchen, welche sich polarisationsoptisch nachweisen läßt. Durch den Ionenstrom werden die Teilchen aus ihrer schwachen Bindung im Nebenvalenz-Gel gelöst und das thixotrope Gel zu einem ionotropen Hauptvalenz-Gel mit höherem Ordnungsgrad umgeformt.

Die Richtwirkung von Ionen kann sich nur dann auswirken, wenn die ionogenen Gruppen des Kolloids dissoziierten, also reaktionsfähig sind. Ein Alginsäuregel vom Typus A 1 oder A 4 kann daher wegen vollständiger Entladung auch durch stark richtende Elektrolyte nicht in ein ionotropes Gel umgewandelt werden. In homogenen Hauptvalenzgelen des Typus B 1a kann der Ordnungsgrad durch stärker richtende Ionen im Rahmen der vorgebildeten Strukturen erhöht werden.

4. *Die Vorgänge bei der Bildung ionotroper Gele*

Auftropfen von Elektrolytlösung auf das Sol in der beschriebenen Weise hat sich als geeignete Methode erwiesen, die Richtwirkung von Ionen auf Kolloide der Messung zugänglich zu machen (Thiele 1948). Zu diesem Zweck tropften wir unter stets gleichen Bedingungen aus einer feinen Pipette aus geringer Höhe den Elektrolyt vorsichtig auf die Soloberfläche. Durch genaue Beobachtung gelang es, die wichtigsten Ursachen der komplizierten Vorgänge bei der nun einsetzenden Gelbildung zu erkennen. Der rasche Ablauf sowie das zeitliche Überschneiden der Einzelvorgänge machen es notwendig, die Beschreibung und Erklärung zu schematisieren.

Indem an der Berührungsfläche zwischen Sol und Elektrolyt sofort eine Membran entsteht, kontrahiert diese bereits. Wie Folien substituierter Zellulose-Derivate (Bartell und Ray 1952) sind die Membranen einiger Metall-Alginate schwer benetzbar. Daher bildet sich eine mikro-

skopisch feine unbenetzte Membran an der Stelle, an der Sol, Elektrolyt, Membran und Luft einander berühren. Sol und Elektrolyt wölben sich unter Ausbildung von Randwinkeln gegen die Membran auf, Abb. 6, B 1. Der Elektrolyttropfen bleibt dadurch linsenförmig auf der Soloberfläche liegen. Die nun einsetzende Volumveränderung des Elektrolyttropfens macht sich bei diesem Versuch anders bemerkbar, als wenn er allseitig vom Sol umgeben ist. Spritzt man nämlich starke Elektrolytlösung unter die Oberfläche eines Soles, so platzt die blasige Membran anfangs rhythmisch auf, weil die Membran kontrahiert, die Elektrolytlösung aber durch osmotisch erfolgende Verdünnung expandiert. Wie bei Traube-Membranen findet an den Rißstellen Membranneubildung statt.

Der Einfluß der Luft als vierte Phase führt zu anderen Erscheinungen bei der Bildung ionotroper Gele. Kurze Zeit nach Versuchsbeginn nimmt der Elektrolyttropfen stark an Volumen zu. Das hat drei Gründe:

1. Die Membranbildung erfolgt unter Dehydratisierung der gequollenen Kolloidteilchen. Das dadurch freiwerdende Wasser wird teilweise von dem Tropfen aufgenommen.

2. Die Membran ist permeabel. Durch osmotische Kräfte entzieht der Elektrolyt dem Sol Wasser und verdünnt sich.

3. Die Membran kontrahiert und hebt den Tropfen aus dem Sol heraus. Mitunter liegt dieser nach einiger Zeit wie eine Perle auf der Oberfläche.

Nach einiger Zeit vermag daher die Oberflächenspannung des Tropfens einen Niveau-Ausgleich nicht mehr zu verhindern. Die Elektrolytlösung läuft über und wird sofort durch Membranneubildung aufgefangen. Stellenweise bleibt der Benetzungsverzug bestehen, die Zunahme der Gelfläche ist daher nicht immer gleichmäßig, Abb. 6, B 2. Diese Vorgänge wiederholen sich anfangs so schnell, daß nur eine zitternde Bewegung zu sehen ist. Mit dem Absinken der Elektrolytkonzentration verlangsamt sich die Membranbildung. Außerdem werden die osmotischen Kräfte schwächer. Der Tropfen wird flacher, und etwa 5 Minuten nach Versuchsbeginn kann man die Membranbildung mikroskopisch beobachten. Die äußere Membran, als schmale schwarze Linie erkennbar, ist bereits optisch anisotrop. Plötzlich zeigt sich weiter außen im Sol eine zunächst nur angedeutete, neue Membran, die unter Kontraktion an das bereits gebildete Gel herangezogen wird. Dabei entsteht Doppelbrechung. Der beschriebene Benetzungsverzug führt dazu, daß die Membranen die Form sphärischer Zwei-Ecke haben. In der Aufsicht erscheinen sie sichelförmig. Die sichtbaren hellen Punkte sind die Folge von Lichtbrechungserscheinungen. Sie begrenzen die gerade unter Benetzungsverzug stehenden Sektoren und stellen steile, beinahe senkrecht stehende Flüssigkeitsoberflächen dar. In dem Maße, wie die Benetzung fortschreitet, wandern sie an der äußeren Membran entlang. Besser ist das zu erkennen, wenn man Sol in Elektrolytlösung einbringt. Abb. 3 und 4 zeigt zeitlich rasch aufeinander folgende Stadien. Das Fortschreiten der Membranbildung, charakterisiert durch das Wandern der hellen Punkte, ist deutlich zu sehen.

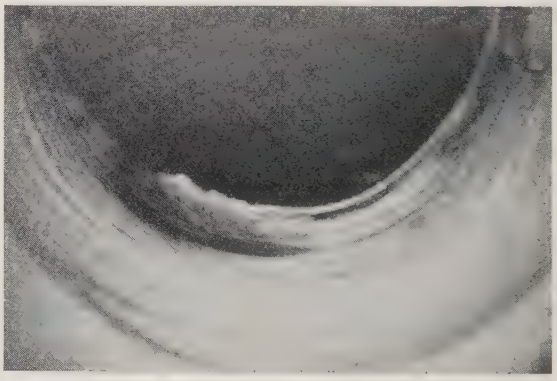


Abb. 3.

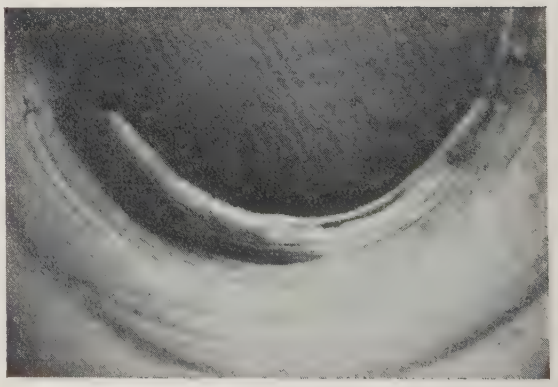


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Na-Alginat-Tropfen auf der Oberfläche einer $CuCl_2$-Lösung. Abb. 6 ist 5 Sek. später aufgenommen. Lichtmikroskopisch, 63fach

Später flacht sich der Elektrolyttropfen zu einem Flüssigkeitsfilm auf der Geloberfläche ab. Der Randwinkel wird kleiner, doch immer begrenzt eine unbenetzte Gelzone das Sol vom Elektrolyt. Nach etwa 6 Stunden enthält die Flüssigkeit auf der Geloberfläche keinen Elektrolyt mehr. Indem das überschüssige Sol am Rande der Versuchsgefäße quillt, nimmt es das Wasser auf. Das Gel ist daher bei Versuchsende trocken. Das Randsol steht dann unter Ausbildung von Randwinkeln, die oft größer sind als 90°, hochgewölbt gegen das trockene Gel. Hebt man den Benetzungsverzug mechanisch auf, etwa durch Anstechen, so kann sich das Sol unter Umständen wieder zurückziehen. Wir schließen daraus, daß ein Sol gegen das aus ihm gebildete ionotrope Gel eine beträchtliche Oberflächenspannung haben kann.

Die Bedingung, daß vier Phasen bei dieser Art der Gelbildung von Einfluß sind, ist immer nur für eine schmale unbenetzte Zone erfüllt. Dadurch, daß diese wandert, macht sie sich bemerkbar. Sie bewirkt tangentiale Lamellierung und gibt dem Gel ein charakteristisches Aussehen (Abb. 5).

An der Gelunterseite kann kein Benetzungsverzug eintreten. Hier herrschen andere Bedingungen. Die Gelbildung erfolgt gleichmäßiger. Die Membranbildung und -anlagerung geschieht, wie der optische Charakter beweist, ebenfalls parallel zur präformierten Geloberfläche und senkrecht zum Ionenstrom. Die Tendenz des Gels, nach unten eine Halbkugel zu bilden, wird durch den Glasboden des Versuchsgefäßes aufgehalten. Ist dieser erreicht, ändert sich die Wachstumsrichtung des Gels von senkrecht nach unten in zentrifugal. Die Membrananlagerung erfolgt dadurch immer mehr in vertikaler Richtung und senkrecht zum Boden des Versuchsgefäßes. Die Bildungsweise des Gels ist also für obere und untere Zonen verschieden. In den äußeren Randzonen der Gele bildet sich ionenspezifisch eine scheinbar isotrope weiche Vorzone.

Auf diese Weise entstandene Gele, im folgenden Geltyp 1 genannt, finden wir bei stark flockenden Gegenionen wie Pb und Cu. Mit der Abnahme der ionotropen Richtwirkung nimmt die Fähigkeit der Ionen ab, Gele des Types 1 zu bilden. Ionen wie Sr und Ca bewirken schwächere Dehydratisierung und Membrankontraktion. Das rhythmische Überlaufen der Tropfen hört daher kurze Zeit nach dem Auftropfen auf. Die dann folgende Gelbildung ist gekennzeichnet durch Ausbildung einer mehr radialen, auch ionenspezifischen Struktur, Abb. 7. Das unveränderte optische Vorzeichen dieser Zonen beweist, daß auch hier die Membranen im Gel tangential verlaufen. Die Bauweise der Gele ist nur scheinbar verändert.

Geltyp 2 ist dadurch gekennzeichnet, daß es wahrscheinlich auf Grund der noch näher zu untersuchenden Oberflächenspannungen nicht zum Überlaufen des Elektrolyttropfens kommt. Dieser bleibt unbenetzend auf der Gelscheibe liegen, bis das

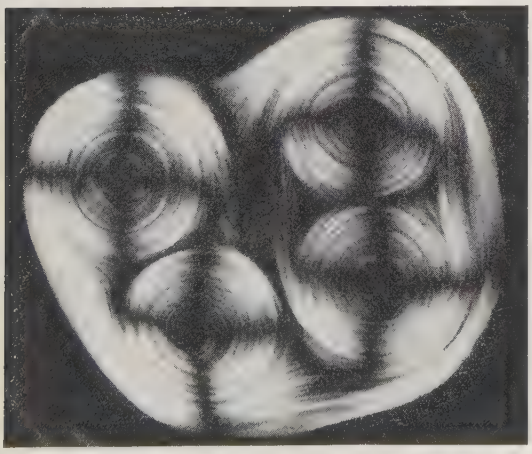


Abb. 5. Ionotropes Cu-Alginatgel. Die Struktur ist regelmäßig tangential: Geltyp 1. Pol. Licht, 4fach

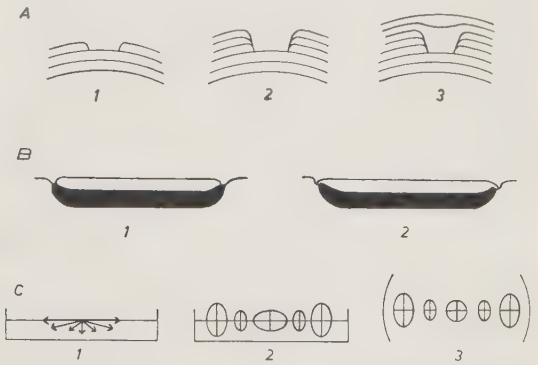


Abb. 6. A 1—3. Entstehung von Störstellen durch Benetzungsverzug auf der Oberfläche eines ionotropen Gels während der Entstehung. B 1—2. Schematische Zeichnung der Entstehungsweise von Geltyp 1. 1. Sol und Elektrolyt sind durch eine unbenetzte Gelzone getrennt. Gr. Randwinkel durch Benetzungsverzug. 2. Der Elektrolyttropfen ist gerade übergelaufen und wird sofort durch Membranneubildung aufgefangen. C 1. Richtung der Elektrolyt-Diffusion bei der Bildung des Geltyps 1. 2. Lage der Index-Ellipsen im Querschnitt eines ionotropen Gels des Typs 1. Zentrum: positiv/Länge. Rand: negativ/Länge. 3. in der Aufsicht.

Wasser nach völliger Bindung des Gegenions wie bei Typ 1 vom Randsol aufgenommen wird. Der Tropfen verdünnt sich zwar um das 2—3fache seines Volumens, doch kann er den Benetzungsverzug nicht überwinden. Die Geloberfläche ist von Anfang an unbenetzt und zeigt unspezifische Strukturierung. Der Randwinkel des Sols gegen das Gel ist meist größer als bei Typ 1. Ist der Tropfen innerhalb weniger Sekunden nach Versuchsbeginn nicht übergelaufen, so bildet sich Geltyp 2 aus. Oftmals ist dies von Zufällen abhängig. Es genügt ein Anstechen des Tropfens mit einer Nadel, um die Bildungsweise 1 einzuleiten.

Alle Ionen bilden Gele des Typs 2, wenn Neutralsalze, Farbstoffe und andere Fremdstoffe im Sol anwesend sind. Selbst mehrfaches Anstechen ist dann wirkungslos.

Abb. 7 und 8 zeigt die Bildungsweise beider Typen schematisch. Soweit möglich

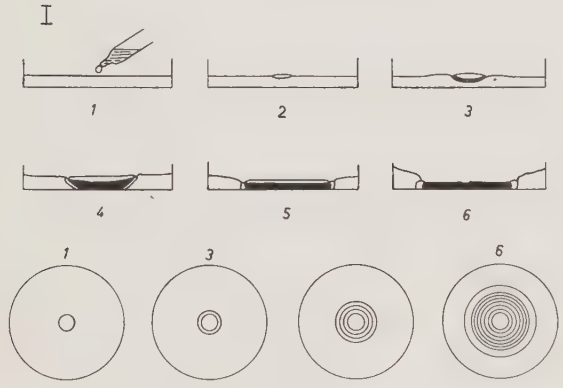


Abb. 7.

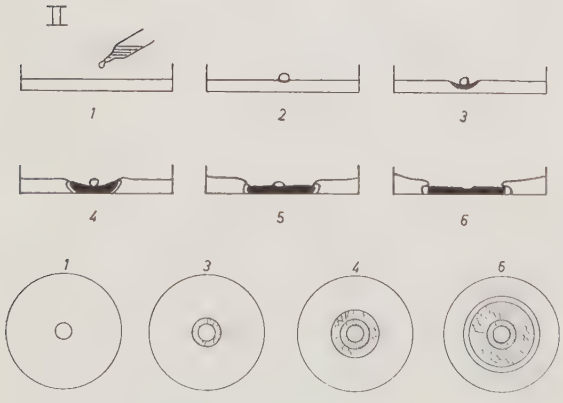


Abb. 8.

Abb. 7 und 8. Entstehungsweisen der Geltypen 1 u.2. Oben im Querschnitt, unten in der Aufsicht. Schematisch

führten wir Messungen nur an Gelen durch, die nach Typ 1 entstanden waren, da sich dieser induzieren, aber nicht verhindern läßt. Nur so sind Vergleiche möglich.

Abb. 6 A 1—3 zeigt Oberflächenstrukturen, die durch Benetzungsverzug entstanden sind. Die Mineralogen ziehen zur Charakterisierung solcher Strukturen die Lehre von den Unstimmigkeitspunkten heran. Die Störstelle unserer Abbildung wäre demgemäß ein Unstimmigkeitspunkt mit zweizähliger Symmetrie vom Typus $+1 \; -1$ (Zocher 1953).

Gele verschiedener Ionen gleichen sich, wenn wir den Elektrolyttropfen mit Stoffen, die die Oberflächenspannung herabsetzen, wie Alkyl-arylsulfonate, benetzbar machten oder das Sol unbenetzbar mit Silikonen. Im ersteren Fall bildet sich sofort ein sehr dünner Elektrolytfilm auf der Soloberfläche aus, im zweiten bewegt sich der Tropfen anfangs amöbenartig auf der Oberfläche, um dann Geltyp 2 auszubilden.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß dem Randwinkel keine große Bedeutung für das Zustandekommen der Teilchenorientierung zukommt, wie zuerst angenommen wurde. Für die Entstehung der verschiedenen Strukturierungen von verschiedenen Ionen müssen dagegen unterschiedliche Benetzungseigenschaften der Membranen angenommen werden.

Nacheinander auf das Zentrum einer ionotropen Sphäritenscheibe aufgetropfte Elektrolytlösung mit verschiedenen Gegenionen ergeben Gelzonen unterschiedlich starker Doppelbrechung.

Optische Erscheinungen

Alginate und Pektinate sind in gequollenem Zustand positiv doppelbrechend, bezogen auf die Längsachse ihrer Mizellen. Ionotrope Gele können aus beiden Stoffen nur in gequollenem Zustand entstehen. Der unterschiedliche Charakter ihrer Eigendoppelbrechung macht sich daher nicht bemerkbar. Membranstücke liegen konzentrisch und tangential um den Elektrolyttropfen. Die Gele beider Stoffe haben negative Sphäritendoppelbrechung, bezogen auf den Radius der Sphäritenscheiben.

Die Doppelbrechung ionotroper Gele ist die Folge von einem Zusammenwirken und gelegentlichem Überschneiden von Form- und Eigendoppelbrechung. Beide sind Indikatoren für eine Teilchenorientierung. Dar-

um wurde der Versuch, beide Arten der Doppelbrechung voneinander abzutrennen, nicht durchgeführt. Dies ist durch Imbibieren der Gele nach Ambronn möglich (Kratky und Platzek 1939) oder durch Auflösen der Taktophase, wie etwa beim V_2O_5-Sol durch Li-Ion (Thiele und Micke 1950).

Eine Alginat- oder Pektinat (Pektat)-Membran an der Grenzfläche zwischen Sol und Elektrolyt hat Folientextur. Infolge statistischer Anordnung der Teilchen in der Membranebene erscheint sie in der Aufsicht im polarisierten Licht isotrop, Abb. 12 D. Im Konoskop erweist sie sich als negativ einachsig doppelbrechend mit der optischen Achse senkrecht zur Länge der Fäden. Im Querschnitt beliebiger Schnittrichtung ist sie positiv zur Länge doppelbrechend. Die Orientierung der Teilchen erfolgt also parallel zur Membranoberfläche. Im Querschnitt werden diese aber unter allen Winkeln zur Länge getroffen. Im ionotropen Versuch richten sich Teilchen wie Membranen senkrecht zum Ionenstrom. Alle optischen Erscheinungen ionotroper Gele, flächiger oder räumlicher, lassen sich auf die optischen Eigenschaften ihrer Strukturelemente, der ionotropen Membranen, zurückführen. Es handelt sich dabei immer um optische Summationseffekte durch unterschiedliche Richtung der Membrananlagerung. Für die Richtung, in der die Teilchenorientierung erfolgt, ist die Richtung des Ionenstromes bestimmend.

Daher haben ionotrope Sphäritenscheiben des Geltyps 1 keinen einheitlichen optischen Charakter, Abb. 6, 1—3. Sie sind im Zentrum isotrop und zum Rande hin zunehmend doppelbrechend. Ionotrope Gelscheiben des Geltyps 1 bieten im Zentrum konoskopisch ein negativ einachsiges Interferenzbild mit der optischen Achse senkrecht zur Fläche. Am Rande, in der Zone maximaler Doppelbrechung im Orthoskop, ist das Achsenkreuz verzerrt. Stellenweise hat das Gel Filmtextur, und in einigen Gelzonen zeigt sich daher das Interferenzbild optisch zweiachsiger Kristalle. Die bei der Gelbildung auftretende Kontraktion konnte mitunter eine mechanische Ausrichtung der Teilchen auch in der dritten Dimension bewirken.

Chemismus der Gelbildung

Nach Ostwalds System wären ionotrope Gele als chemogene Gallerten zu bezeichnen. Der Gelbildung liegt die Ionenaustausch-Reaktion zugrunde:

$Me^{\cdot}_2$-Alginat + $Me^{\cdot\cdot}$-Salz $\rightleftharpoons$ $Me^{\cdot\cdot}$(-Alginat)$_2$ + 2 Salz Beispiel

Na_2-Alginat + $CaCl_2$ $\rightleftharpoons$ Ca-(Alginat)$_2$ + + 2 NaCl

Es ist wegen des kolloiden Anions eine sterisch behinderte Ionenreaktion (Mongar und Wassermann 1952). Die Reaktion gehorcht dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[Ca\,(Alg)_2]\cdot[Na^+]^2\cdot[Cl^-]^2}{[Na\text{-}Alg]^2\cdot[Ca^{++}]\cdot[Cl^-]^2} = K$$

worin sich $[Cl^-]^2$ aufhebt.

Die Konzentration von Na-Alginat nimmt laufend ab, sowohl durch Umwandlung in Ca-Alginat als auch durch das bei der Gelbildung freiwerdende Wasser. $[Ca^{\cdot\cdot}]$ wird vom Gelzentrum zentrifugal kleiner, weil erstens das Reaktionsprodukt Ca-Alginat schwach dissoziiert ist und zweitens wegen seiner Ausbreitung und Verdünnung.

$[Na_\cdot]$ wird in der Zone der Gelbildung immer größer, Na-Ionen diffundieren in einer Welle vor der Gelbildungszone her und erhöhen die Na-Ionenkonzentration im noch unveränderten Sol. So verringern sie die Dissoziation und Ladung des Na-Alginats und damit den Grad seiner Ausrichtung.

Das Membranpotential am Gelrand ist darüber hinaus zu berücksichtigen.

Dem entgegen wirkt die gesteigerte Dissoziation der Na-Alginatteilchen bei der kontinuierlich stattfindenden Verdünnung durch Aufnahme des bei der Dehydratation freiwerdenden Wassers.

Später beschriebene Versuche zeigen, daß nicht mit einer quantitativen Absättigung der COO^--Gruppen zu rechnen ist. Das ist auch bei der Annahme richtig, daß nicht alle Carboxylgruppen dissoziiert sind, (Pauli und Sternbach 1938).

Die Geschwindigkeit der Ionenaustauschreaktion und damit der Gelbildung nimmt mit Verkleinerung von $[Ca^{++}]$ ab. Die entsprechende Kurve für Konzentrationsgefälle und Reaktionsgeschwindigkeit würde asymptotisch gegen Null konvergieren. Auf Grund von parallel laufenden, reversiblen Ionenaustauschvorgängen läßt sich das aber nicht im Versuch prüfen.

Für die Geschwindigkeit und die Lage des Gleichgewichtes der Reaktion scheinen Affinität der Ionen und Löslichkeitsprodukt der Reaktionsprodukte von Bedeutung zu sein.

Mechanismus der Bildung ionotroper Gele

Membranen als dünne, flächenhafte Gele können nur aus Stoffen kolloider Dispersion entstehen. Werden sie aus monomeren Stoffen gebildet, müssen diese nach Freise 1951 ein kolloides Zwischenstadium durchschreiten. Die Membranbildung führt immer zu einem „wasserärmeren Gebilde" (Bechhold 1929).

Dieses wasserärmere Gebilde der Membran kann aus einem Sol a) durch Eintrocknen entstehen oder b) durch eine Art Flockung. Lassen wir das Eintrocknen außer Betracht und betrachten die Flokkung. Sol und Elektrolytlösung berühren sich. An der Grenzfläche bildet sich eine Membran. Hierzu muß zuvor ein Austausch der Ionen der Lösung mit denen der Kolloidteilchen erfolgen. Dieser Ionenaustausch läßt sich nachweisen. Danach erfolgt die Vernetzung und Gelbildung. Beobachtungen über die Entstehung ionotroper Membranen haben gezeigt, daß

1. bei stark richtenden Ionen die spontan gebildeten Membranen bereits anisotrop sind, wenn man sie mikroskopisch erkennen kann, und
2. bei der einsetzenden Kontraktion eine Zunahme des Gangunterschieds erfolgt.

In der spontan gebildeten Membran ist die Folientextur bereits durch Haftpunkte vorgebildet. Die Vernetzung der Teilchen geschieht durch räumlich behinderten und dadurch verlangsamten Ionenaustausch. Mit der Vervollständigung dieser Reaktion erfolgt dann die Zunahme des Orientierungsgrades im Rahmen der vorgebildeten Strukturen.

Wenn die erste Membran gebildet ist, diffundiert Elektrolyt durch die Membran hindurch in das Sol. Es entstehen weitere Membranstücke, die sich untereinander mehr oder weniger stark vernetzen: Ionotrope Gele haben auch mechanisch eine Anisotropie. Die Gelbildung geht diskontinuierlich durch Polymembranbildung vor sich. Eine Vernetzung der Teilchen zu einer neuen Membran geschieht augenscheinlich erst dann, wenn die Elektrolytkonzentration einen bestimmten Wert erreicht hat. Ionotrope Gele entstehen durch geordnete Aneinanderlagerung ionotroper Membranen oder Membranstücke. Ihre einheitliche Doppelbrechung ist eine Summation der optischen Eigenschaften der Einzelmembranen, welche mehr oder weniger fest miteinander verknüpft sind.

Für den Chemismus der Gelbildung nehmen wir mit Baker 1948 und Mongar und Wassermann 1949 eine Vernetzung der Ketten durch Ionenbrücken an. Die heteropolar hauptvalenzmäßige Vernetzung der Teilchen bewirkt ihre Parallelisierung. Der Grad der Teilchenausrichtung ist wie ihre Dehydratisierung sicher ionenspezifisch. Eine quantitative mathematische Beziehung zwischen dem Grad der Ausrichtung und der Stärke der Doppelbrechung ist bisher nicht bekannt (Hermanns und Platzek 1939). Der Abstand der Ketten voneinander ist möglicherweise durch die Länge der Brücke COO-Me$^{\cdot\cdot}$-OOC gegeben. Diese Länge wäre dann ein Maß für den Grad der Teilchenparallelisierung. Wahrscheinlich wird diese Größe durch zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten beeinflußt.

5. *Modelle biologischer Strukturen*

Variiert man die Richtung des Ionenstromes bei der Bildung ionotroper Gele, so entstehen Gelkörper unterschiedlicher Formen und Strukturen. Bei kompliziert gebauten Körpern untersucht man die Struktur an Schnitten, die parallel zu den drei Richtungen des Raumes gelegt sind, im polarisierten Licht. Durch Bestimmung der Lage der Indikatrix für jede Schnittrichtung läßt sich auf die Gesamtstruktur schließen (W. J. Schmidt 1941).

Für solche Untersuchungen sind Gele von Cu- oder Ca-Alginat geeignet, da sie, besonders nach Säurebehandlung, gute mechanische Festigkeit haben und fast klar sind.

Abb. 6, C 3 zeigt, daß die Sphäritenscheiben des Geltyps 1 darum keinen einheitlichen optischen Charakter haben, weil der Ionenstrom seine Richtung ändert. Der Grund ist die räumliche Begrenzung der Gelbildung durch den Boden des Versuchsgefäßes. Nur am Gelrande ist der Ionenstrom genau zentrifugal.

Bei allseitig zentrifugalem Ionenstrom entsteht eine Gelkugel. Man bringt dazu entweder ein elektrolytgetränktes Agarblöckchen freischwebend unter die Soloberfläche oder tropft etwas Sol in eine Elektrolytlösung. Durch konzentrische, allseitige Vielfachmembranbildung entsteht nach einiger Zeit eine Sphäritenkugel. Sie zeigt ein starkes Achsenkreuz im polarisierten Licht, Abb. 9. Die Sphäritendoppelbrechung ist wie bei den Sphäritenscheiben

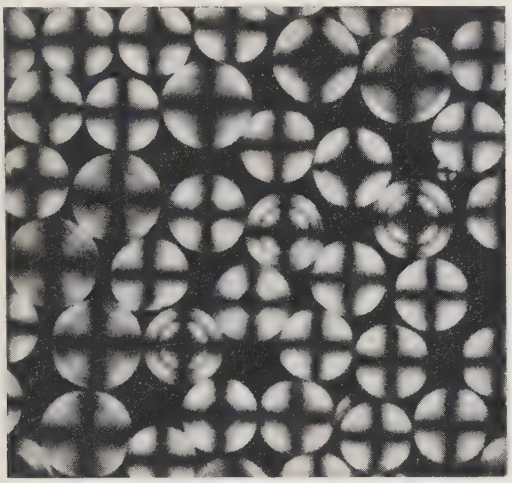


Abb. 9. Gelsphärite aus Alginat im polarisierten Licht, entstanden durch Eintropfen von Alginat-Sol in $CuCl_2$-Lösung. 5fach

Abb. 10. Rotationsellipsoid, entstanden durch abwechselndes Eintauchen eines Fadens in Alginatsol und Elektrolytlösung, Sphäritendoppelbrechung durch schalige Membrananlagerung

negativ. Dabei ist es gleichgültig, ob das Gel zentrifugal oder zentripetal entsteht. Optische Summation ergibt bei dieser Sphärotextur ein Maximum des Gangunterschiedes bei etwa $^2/_3$ des Radius nach außen, Abb. 12 B. Frey-Wissling 1940 führt für die Berechnung der Doppelbrechung von Sphäriten die Konstante 1.122 ein. Die Doppelbrechung läßt sich aus der Formel

$$\Gamma_s = \frac{\Gamma \max.}{1.122 \cdot r}$$

worin r = Radius ist, berechnen.

Verwendet man ein freischwebendes Agarblöckchen, so verhindert man die Deformation der Kugel infolge ihres Eigengewichtes. Werden solche Gelkugeln schonend getrocknet und angeschliffen, so zeigen die Schliffe im polarisierten Licht ein starkes Achsenkreuz. Auch völliger Wasserentzug bringt die Teilchen nicht aus ihrer Lage.

Ein Rotationsellipsoid läßt sich darstellen, indem man einen elektrolytgetränkten Faden in ein Sol taucht, ihn dann in Elektrolytlösung bringt und den Wechsel öfter wiederholt. Abb. 10 zeigt das entstandene Gel. Die Doppelbrechung ist stark. Verwendet man dabei verschiedene Elektrolyte und bringt das Gel anschließend in Säure, so blättert es durch unterschiedlich starke Kontraktion der Schichten auseinander, und man erhält Kugelschalen. Sie haben die Textur des entsprechenden Teiles vom gesamten Ellipsoid.

Ein frontaler Ionenstrom in vertikaler Richtung läßt sich bei folgender Versuchsanordnung erreichen: Alginatsol wird in einem weiten Glaszylinder mit einem passenden Blatt Filterpapier bedeckt und vorsichtig mit Elektrolytlösung überschichtet. Es entsteht ein Gelzylinder, Abb. 11. Die ionotropen Membranen zeigen auch in der Summation in der Aufsicht keine Doppelbrechung. Zu seiner Längsrichtung ist der Zylinder negativ doppelbrechend und erweist damit seine Schichtenstruktur. Schnitte weisen in zwei Richtungen unterschiedliche optische Eigenschaften auf. Das bedeutet optische Einachsigkeit.

Eine andere optisch einachsige Struktur erhält man auf folgende Weise: Mit einer Nadel, an deren Widerhaken an der Spitze sich ein Elektrolyttropfen befindet, berührt man die Oberfläche eines Sols und zieht sie langsam nach oben. Es bildet sich ein an der Nadelspitze haftender Gelfaden,

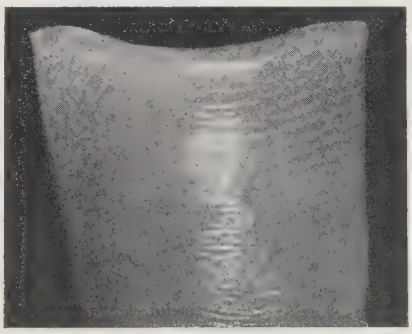


Abb. 11. Gelzylinder aus Ca-Alginat durch frontalen Ionenstrom. Schichtstruktur durch Polymembranbildung

der mehrere Meter lang werden kann. Das bei der Dehydratisierung freiwerdende Wasser läuft tropfig am Faden herunter, während sich die Elektrolytlösung am Fuße des Fadens befindet. Diese Fäden sind positiv zur Länge doppelbrechend und im Querschnitt isotrop. Sie haben damit Faserstruktur. Ionotrope Membranen werden bei diesem Vorgang wie beim Streckspinnverfahren mechanisch in die Länge gezogen.

Ein Gelkörper komplizierterer Art, ein Sphärozylinder, entsteht bei folgender Versuchsanordnung. Aus einem Gefäß mit Ca-Chloridlösung diffundiert Elektrolyt durch einen darin steckenden Docht in ein zweites, mit Na-Alginat gefülltes Glasrohr hindurch. Abb. 12 A zeigt das gebildete Gel mit den Lagen der Indexellipsoide. Rings um den Docht hat sich ein röhrenförmiges Gel gebildet. Aus dem positiven Vorzeichen der Doppelbrechung zur Länge und der negativen Sphäritendoppelbrechung im Querschnitt schließen wir, daß die Wände faserähnliche Struktur haben. Den Indexellipsoiden sind daher Lagen zuzuordnen, wie Abb. 12 A und D zeigt. Die zur Länge positive Doppelbrechung wird verständlich, wenn man die Entstehungsweise betrachtet. Die Folientextur der einzelnen Membranen ergibt Isotropie in der Aufsicht. Man sieht diese Membranen in der Aufsicht aber nur in einer schmalen Mittellinie entlang der Achse. Links und rechts von der Achse erscheinen die Membranen unter allen Winkeln von 0 bis 90 Grad. Die dadurch entstehende Doppelbrechung summiert sich im optischen Schnitt. Wie beim Sphäriten liegt der

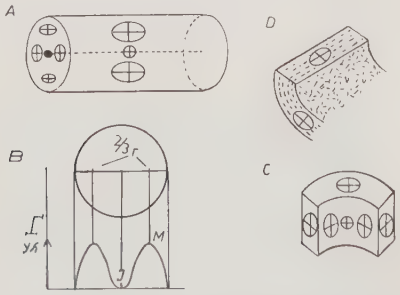


Abb. 12 A. Lage der Indexellipsoide im Sphärozylinder. B. Projektion der Doppelbrechung einer Sphäritenkugel auf ein Ordinatensystem. Maximaler Gangunterschied auf $^2/_3$ Radius. Isotropie im Zentrum. C. Sektorenausschnitt aus einem Sphärozylinder mit Lage der Indexellipsoide. D. Struktur einer ionotropen Membran (Folientextur). Statistische Streuung der Teilchen in der Membranebene bewirkt Isotropie in der Aufsicht. Positive Doppelbrechung in beiden Schnittrichtungen

Gangunterschied maximal auf $^2/_3$ des Radius. Das erklärt das Auftreten von zwei Zonen maximaler Doppelbrechung links und rechts von der Längsachse.

Geht man dazu über, mehrere Gelzentren in einem Sol gleichzeitig zu schaffen, so entstehen wegen der Erscheinungen, die auftreten, wenn ionotrope Gele zusammenwachsen, besondere Strukturen. Wir berichteten kürzlich über Modellversuche zur Nachbildung der kollagenen Knochensubstanz (Thiele und Andersen 1953). Zu diesem Zweck sprühten wir Elektrolyt auf eine dünne Schicht Alginat- oder Pektatsol, die sich auf einem Objektträger befand. Gleich darauf wurde sie mit einem zweiten Objektträger bedeckt und dadurch Luftabschluß bewirkt. Um jedes Elektrolytzentrum bildet sich eine dünne Sphäritenscheibe aus. Je nach der Größe der Elektrolyttropfen und ihrer Lage zueinander erfolgt das Ausbilden der mehreren Sphäriten gemeinsamen Grundlamellen zeitlich verschieden schnell. Dadurch wird die Unregelmäßigkeit der entstandenen Strukturen zum Zusammenwachsen verständlich. Außerdem interferieren im polarisierten Licht die Achsenkreuze benachbarter Sphärite miteinander. Abb. 13 zeigt das entstandene Gel bei 50facher Vergrößerung im polarisierten Licht. Als Vergleich bringen wir in Abb. 13 den mikrotomen Querschnitt durch einen entkalkten Knochen, ebenfalls im polarisierten Licht, aber bei 300facher Vergrößerung. Vergleicht man die Abbildungen miteinander, so stellt man eine große Ähnlichkeit fest. Man erkennt im Modell die den Haversschen Kanälen entsprechenden dunklen Zentren und den gleichen laminaren, vielschichtigen Aufbau wie bei den Osteonen im Knochenquerschnitt, charakterisiert durch das Achsenkreuz*). Das Vorzeichen der Sphäritendoppelbrechung ist in beiden Fällen negativ, da Kollagen wie Alginat zur Mizell-Längsrichtung am stärksten positiv polarisierbar ist. Wir sehen dieselben sich ausbreitenden Grundlamellen, den gleichen Breccienbau sowie die interstitiellen Lamellen in Form unregelmäßig angeordneter sektorenartiger Bruchstücke (Bargmann 1948).

Über die Terminologie der Bezeichnungen opt. ein- oder zweiachsig und deren abweichende Bedeutung bei der Charakterisierung von Gelstrukturen von den gebräuchlichen Bezeichnungen der Mineralogie siehe Frey-Wissling 1938 und Ambronn und Frey 1926.

*) Vgl. Abb. 5

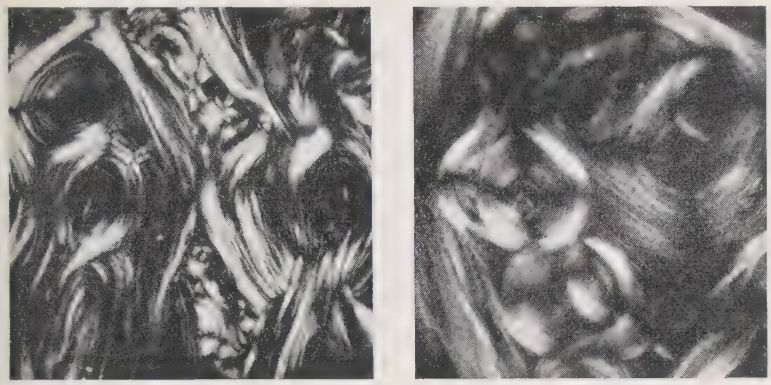


Abb. 13 links: Knochen, Femur vom Schaf, 50 μ dick im polarisierten Licht. 300fach. Rechts: Ionotropes Cu-Alginatgel in flacher Schicht mit mehreren Entstehungszentren. 50fach, im polarisierten Licht.

Es darf nicht übersehen werden, daß die Ursache der isotropen Zonen zwischen den doppelbrechenden Lamellen in den Objekten verschiedene Ursache haben. Die spiralige Anordnung der Lamellen beim Aufbau der Osteone läßt sich im Modell nicht verwirklichen. Dennoch scheint es angesichts der Ähnlichkeit beider Strukturen nicht ausgeschlossen, daß ihre Genese ähnliche Züge haben kann. Das könnte bedeuten, daß die Ionen des Blutes in den Haversschen Kapillaren eine Richtwirkung auf die kollagene Substanz der Osteone ausüben würden. Ähnlich würden die Verhältnisse bei den Tracheen und Tracheiden, also den Leitelementen pflanzlicher Saftströme liegen. Analysen pflanzlicher Säfte von Huber 1953 zeigten ihren Mineralsalzgehalt von 0,1—0,01 % in Form von Ca, Mg, K und Cu, Mn und B als Spurenelemente.

Im folgenden haben wir versucht, diese Struktur auf grobe Art räumlich nachzubilden. Ein Drahtgestell wurde mit Dochten diagonal so bespannt, daß diese eine gemeinsame bevorzugte Richtung hatten. Nachdem die Dochte mit Elektrolytlösung getränkt waren, tauchten wir das Gestell in ein Alginatsol. Die anfangs einzeln entstehenden Gelröhren verwachsen bald miteinander. Zusatz eines Weichmachers wie etwa Polyglykol zum Sol hat auf die gerichtete Koagulation nur wenig Einfluß, schützt aber das Gel vor der Austrocknung. Nach Versuchsende werden die Dochte herausgezogen. Um einen Hohlraum, der vorher Zentrum eines gerichteten Ionenstromes war, hat sich ein Achsenkreuz ausgebildet. An den Verwachsungsstellen interferiert es mit denen benachbarter Sphärozylinder. Wegen des Polyglykolzusatzes ist der vielschichtige, laminare Bau nicht zu erkennen. Schnitte vom gleichen Gel mit dem Gefriermikrotom zeigen dies jedoch bei starker Vergrößerung deutlich.

Diese Strukturen sind, mit Ausnahme der Fäden, ohne Mitwirkung von mechanischen Kräften entstanden. Sie sind morphologisch zwei- und damit optisch einachsig und kommen häufig in der Natur vor. Mit mechanischen Kräften, deren Bedeutung Weiss betonte, lassen sich im Zusammenwirken mit ionotropen Kräften voraussichtlich viele native Strukturen erhalten. Läßt man etwa während der Bildung eines Sphärozylinders Druck einwirken, durch Zusammendrücken des Gels von Abb. 12 A, so entsteht ein Gelkörper mit Röhrentextur.

Während sich in hochgequollenen Gelen die Teilchen einer mechanischen Einwirkung durch Fließbewegung rasch entziehen können (W. J. Schmidt 1937), kann eine mechanisch bewirkte Orientierung der Teilchen während der Bildung ionotroper Gele durch chemische Bindekräfte fixiert werden. Im Zusammenwirken von ionotropen und mechanischen Kräften können auch morphologisch dreiachsige Gelkörper entstehen. Hierin könnte eine weitere Bedeutung der Ionotropie für physiologische Vorgänge liegen.

II. Faktoren, die den Grad der Teilchenordnung beeinflussen

A *Ionen*

Nicht alle Ionen haben die gleiche richtende Wirkung. Für einen bestimmten Polyelektrolyten ist die richtende Wirkung eine Ionenkonstante. Die Maxima für die ionotrope Richtwirkung sind für verschiedene Polyelektrolyte verschieden. Während Pb das Alginat am stärksten richtet, ist bei Desoxy-Ribo-Nucleinsäure die Richtkraft von Be und bei Hg-Sulfo-Salizylsäure die von Ba am stärksten.

Polyuronide im Solzustand stellen Kolloidanionen dar. Wegen der antagonistischen Wirkung der Nebenionen ist die

Richtkraft der Kationen als Gegenionen auch abhängig von Art und Ladung der Anionen als Nebenionen. Die spezifische Wirkung der Kationen läßt sich daher nur bei Anwesenheit des gleichen Anions als Nebenion, die der Anionen als Nebenion nur bei Anwesenheit des gleichen Kations als Gegenion feststellen.

Wie wir zeigen werden, hängt außerdem die Richtwirkung von bestimmten Zuständen des Polyelektrolyten ab.

1. *Gegenionen*

Mehrwertige Kationen bilden aus gelösten Alginaten und Pektaten eine chemogene Gallerte durch Vernetzung der Fäden. Die spezifische Richtkraft der Metallionen ermittelten wir durch Reihenversuche.

Für Alginat dienten dazu 1%ige Sole des auf Seite 80 charakterisierten Na-Alginats mit über 99% der aschenfreien Trockensubstanz Polyuronsäure. $p_H = 6{,}5$. Das Pektatsol war ebenfalls 1%ig und hatte den gleichen p_H-Wert. Wir verwandten ein Na-Pektat mit einem Methoxylgehalt von 0,51% und mit 31% Ballaststoffen. Ein weiters Sol, Na-Pektinat von p_H 6,5, war ebenfalls 1%ig. Es war enzymatisch entestertes Citrus-Pektin mit 4% Methoxyl und 26% Ballaststoffen. Die relativen Viskositäten der Sole bei 20° C waren:

Alginat	120
Na-Pektat	16
Na-Pektinat	36

Tabelle 2

Gegenionen-Spezifität bei Alginat, Pektat und Pektinat

Kation	Ionenradius in A nach Goldschmidt	Ionotrope Doppelbrechung als Gangunterschied in mμ bei Alginat	Pektat	Pektinat
Pb^{++}		115,7	45,7	48,6
Cu^{++}	0,96	93,7	33,6	28,8
Cd^{++}	1,00	53,6	31,2	23,4
Be^{++}	0,33	~ 44,5	n. z. best.	n. z. best.
Ba^{++}	1,39	41,7	23,4	22,3
Ca^{++}	1,03	29,1	14,2	18,5
Sr^{++}	1,20	29,1	18,0	14,2
Co^{++}	0,77	16,9	18,5	23,4
Ni^{++}	0,74	16,9	20,4	18,1
Zn^{++}	0,78	10,5	14,2	8,4
Mn^{++}	0,91	~ 9,5	Spur	n. z. best.
Al^{++}	0,54	9.9	13,4	4,8
Cr^{++}	0,64	~ 5,8	~ 7,4	n. z. best.
Fe^{++}	0,67	n. z. best.	n. z. best.	Spur
Sn^{++}		Spur	Spur	Spur
Mg^{++}	0,77	—	—	—

Als Nebenion wurde gleichmäßig Nitrat beibehalten.

Wir entnehmen der Tab. 2, daß die Werte für den Gangunterschied zwar beim Alginat am höchsten sind, aber hinsichtlich der Ionenspezifität zwischen diesen und denen für Pektat und Pektinat nur ein gradueller Unterschied besteht. Beim Pektinat erscheint der Einfluß des Methoxylgehaltes nur gering. Doch sind die Werte nicht ohne weiteres mit denen von Pektat vergleichbar. Hierzu müßten beide Kolloide die gleiche Kettenlänge haben. Die geringere Doppelbrechung von Pektat und Pektinat ist auf den größeren Gehalt an Ballaststoffen zurückzuführen, sowie auf die Überlagerung von negativer Eigendoppelbrechung durch positive Formdoppelbrechung. Ob Poly-Galakturonsäure- und Poly-Mannuronsäurefäden abgesehen von einem anderen Vorzeichen unterschiedlich starke Anisotropie-Inkremente haben, ist nicht bekannt.

Kationen mit großem Wert für den Gangunterschied verteilen sich anscheinend wahllos über das periodische System. Es ergibt sich weder ein Zusammenhang mit den Atom- noch mit den Äquivalentgewichten. Auch am Ionenradius ist hier keine Proportionalität festzustellen. So haben Ca und Sr bei unterschiedlichem Ionenradius etwa gleiche Richtkraft auf Alginat, während Cu und Mn bei annähernd gleichem Ionenradius unterschiedliche Richtwirkung haben. Für V_2O_5 und Hg-Sulfo-Salizylsäure wurde eine Abhängigkeit der ionotropen Richtwirkung von Radius und Valenz der Gegenionen gefunden (Thiele und Micke 1950). Aber für Polyuronide gelten andere Eigenschaften der Ionen. Vermutlich sind dies Unterschiede der Dissoziation und der Hydratation. Hierauf führen die folgende Versuche.

Obwohl sich aus den absoluten Größen dieser Versuchsreihe keine direkte Abhängigkeit herleiten ließ, gelang es durch Beobachtung von Erscheinungen bei der Gelbildung, die Frage der Ionenspezifität zu klären. So fiel auf, daß nur Kationen mit starker Richtwirkung bei der Gelbildung Randwinkel ausbilden. Wie erwähnt, entsteht dieser, indem sich das überschüssige Randsol mit dem bei starker Dehydratisierung freiwerdenden Wasser verdünnt und gegen das Gel aufwölbt, Abb. 8/6. Die Stärke der Doppelbrechung hängt damit ab von dem Grad der Dehydratisierung. Starke Dehydratisierung ergibt ein dichteres, festeres Gel. Diese drei Erscheinungen sind einander proportional.

Mit der Dehydratisierung ist eine Kontraktion der Alginatteilchen des Soles auf ein kleineres Volumen verbunden. Dadurch variiert die Schichtdicke der ionotropen Gelscheiben. Wenn keine Änderung im Orientierungsgrad der Teilchen erfolgt, müßten sich die unterschiedlichen Schichtdicken polarisationsoptisch kompensieren; denn ein Körper von der Schichtdicke 1 und der Konzentration an eigendoppelbrechender Substanz 1/2 hat den gleichen Gangunterschied wie ein Körper der Schichtdicke 1/2 und der Konzentration 1*).

Wir können mit gleicher Konzentration an Alginat pro Flächeneinheit rechnen; denn das Sol weicht der Umwandlung in das Gel nicht aus. Von allen Ionen werden pro Einheit die gleichen Alginatmengen koaguliert. Wenn also das 3 mm dicke Ca-Alginatgel schwächer doppelbrechend ist als das Pb-Alginatgel mit einer Schichtdicke von 1 mm (Abb. 18), so ist damit der tatsächliche Unterschied im Orientierungsgrad bewiesen, denn pro Flächeneinheit in der Aufsicht haben wir gleiche Alginat-Konzentration. Unterschiede durch Formdoppelbrechung sind bei dieser Betrachtung bewußt außer acht gelassen worden. Das Auftreten unterschiedlich starker Formdoppelbrechung ist jedoch wenig wahrscheinlich, wie sich aus der Symbasie der Werte für die Doppelbrechung mit denen anderer Eigenschaften ergibt, vergl. Abb. 14.

*) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. W. J. Schmidt, Gießen. Dies gilt nur, wenn sich der Orientierungsgrad der Teilchen nicht ändert.

Unterschiede der Gelgröße müssen nach diesen Überlegungen gleichzeitig Unterschiede der absolut koagulierten Menge Alginsäure sein. Zur quantitativen, gravimetrischen Bestimmung dieser Mengen führten wir folgenden Versuch mit den Nitraten der Kationen Pb, Cu, Cd, Ba, Ca und Sr aus. Diese erwiesen sich als für unsere Untersuchungen am besten geeignet. Be zeigt eigenartige Unregelmäßigkeiten.

Mit einem Sol von 1% Na-Alginat stellten wir unter vergleichbaren Bedingungen ionotrope Sphäritenscheiben des Geltyps 1 dar. Nach 24 Stunden entfernten wir das überschüssige Sol und überschichteten die Gele mit öfter gewechselter 0,1 n HCl, um alle Metallionen gegen H-Ion auszutauschen. Danach wurde die Säure mit Wasser ausgewaschen, die Gele in Porzellantiegeln gewogen, bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wieder gewogen. Das erfolgte zur Ausmittlung möglicher Versuchsfehler in drei Parallelreihen. Gele anderer Versuchsreihen wurden ohne Säurebehandlung direkt gewogen und wieder nach 24 Stunden darauffolgender Quellung in gleichen Wassermengen. Auch diese erfolgte unter vergleichbaren Bedingungen. Tab. 3 zeigt die gefundenen Werte.

Die Ionen sind in Spalte 1 nach fallender ionotroper Richtwirkung geordnet. Die Werte für den ionenspezifischen Gangunterschied (Spalte 2) sind der Tab. 2 entnommen. Die Gewichte der Alginsäure, die von äquivalenten Elektrolytmengen koaguliert werden (Spalte 3), steigen von 5,5 bis 10,2 mg an. Die prozentuale Zunahme dieser Gewichte ist in Spalte 4 gegeben. Äquivalente Mengen Ca vernetzen also 85% Alginsäure mehr als Pb. Der Quellungszustand der Alginsäure vor und nach der Quellung kommt in den Gelgewichten zum Ausdruck (Spalte 5 und 8). Die prozentuale Gewichtszunahme der Gele vor und nach der Quellung ist exponentiell (Spalte 6 und 9). Bezieht man diese Werte auf gleiche Mengen Alginsäure, indem die 5,5 mg Alginsäure von Pb = 1 gesetzt werden, so ist die prozentuale Zunahme linear (Spalte 7 und 10). Die Zahlen dieser Spalten geben an, um wieviel Prozent Alginsäure mehr quillt, wenn sie an Stelle von Pb$^{\cdot\cdot}$ durch die Ionen Cu$^{\cdot\cdot}$ bis Sr$^{\cdot\cdot}$ vernetzt ist.

Die Kurven in Abb. 14 zeigen das Ergebnis graphisch. Hier sind die Gegenionen Ca und Pb nach ihrem ionenspezifischen Gangunterschied auf der Abszisse aufgetragen. Die Ordinate gibt die prozentuale Gewichtszunahme der Gele, bezogen auf gleiche Mengen Alginsäure. Es sind die Werte der Spalten 7 und 10 von

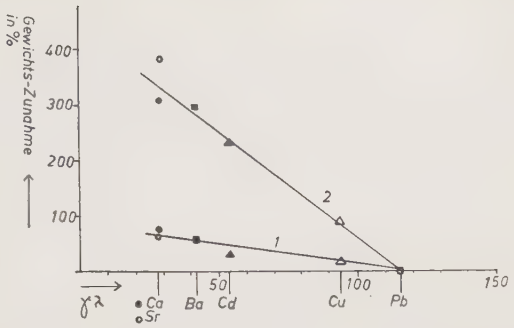


Abb. 14. Prozentuale Zunahme der relativen Gewichte der ionotropen Gele von Pb bis Ca und Sr. Ionotrope Doppelbrechung und Quellung verlaufen antibath. Kurve 1 vor der Quellung. Kurve 2 nach der Quellung

Tab. 3, Kurve 1: Vor der Quellung, Kurve 2: Nach der Quellung. Der Quellungszustand der Gele bei Entstehung im Überschuß von 1%igem Sol als auch ihr Quellungsvermögen steigt linear an mit der Abnahme des Gangunterschiedes. Quellung und ionotrope Doppelbrechung verlaufen antibath.

Abb. 15 zeigt Gelgrößen und -formen in der Aufsicht (Spalte A) und im Quer-

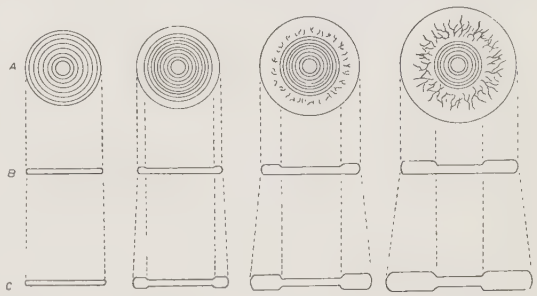


Abb. 15 Größen und Formen ionotroper Sphäritenscheiben. Von links nach rechts: Pb-, Cu-, Cd- und Ca-Alginat. A = Aufsicht: Die tangentiale Strukturierung nimmt von links nach rechts ab, die radiale Strukturierung und Vorzonenbildung zu. B = Seite: Die Schichtdicke nimmt nach rechts zu. Vor der Quellung. C = Seite: Schichtdicke, Volumenvergrößerung und Vorzone nehmen nach rechts zu. Nach der Quellung

Tabelle 3

Doppelbrechung und Quellung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kation als NO_3	Γ in mμ	Alginsäure TrS. in mg	Zunahme in %	Gelgewichte vor Quellung Zunahme in % in g	abs.	rel.	dito nach Quellung Zunahme % in g	abs.	rel.
Pb$^{\cdot\cdot}$	115,7	5,5	0	0,548	0	0	0,669	0	0
Cu$^{\cdot\cdot}$	93,7	5,5	0	0,631	15	15	1,222	82	83
Cd$^{\cdot\cdot}$	53,6	6,7	22	0,868	58	29	2,481	271	230
Ba$^{\cdot\cdot}$	41,7	8.1	47	1,286	158	58	3,887	481	296
Ca$^{\cdot\cdot}$	29,1	10,2	85	1,811	230	77	4,980	644	303
Sr$^{\cdot\cdot}$	29,1	10,2	85	1,654	202	62	5,954	790	382

schnitt (Spalte B). Die konzentrische Lamellierung nimmt vom Pb zum Ca ab, die Ausbildung einer radiär strukturierten Vorzone zu. Gelgröße und Schichtdicke sind annähernd proportional. Spalte C gibt die Veränderungen der Profile nach der Quellung an. Die Wiedergabe erfolgte in Verhältnismaßen.

Daraus folgt:

1. Die Quellung der Alginatgele verläuft der Stärke der ionotropen Doppelbrechung antibath. Ist die Doppelbrechung stark, quellen die Gele nur wenig und umgekehrt.

2. Zweiwertige Gegenionen, die einen hohen Ordnungsgrad im Gel bewirken, entladen von der gleichen Menge Alginat mehr COO^--Gruppen als die, deren ionenspezifischer Gangunterschied geringer ist. Schwach doppelbrechende Alginatgele erhalten pro Einheit weniger $Me^{\cdot\cdot}$ als Gele höheren Ordnungsgrades.

Diese Erkenntnisse beziehen sich nur auf solche Gele, die im Solüberschuß entstanden sind. Wie wir sehen werden, herrschen andere Bedingungen für Quellung und Ionenaustausch, wenn Elektrolyt im Überschuß anwesend ist.

Calcium koaguliert aus der gleichen Menge Alginat-Sol mehr Alginsäure als Blei. In Anbetracht der Äquivalenz der Elektrolyte muß geschlossen werden, daß ionenspezifisch eine verschieden starke Absättigung der Carboxylgruppen erfolgt. Unter der Voraussetzung, daß die Gele im Solüberschuß entstehen, ist im Pb-Alginat mehr Kation pro Einheit gebunden als im Ca-Alginat. Die Geschwindigkeit der Gelbildung ist für Pb größer als für Ca. Schließt man daraus auf eine unterschiedlich starke Affinität der Ionen zu den Karboxylen, so müßte diese für Pb größer sein als für Ca, das Löslichkeitsprodukt von Pb-Alginat also kleiner als das von Ca-Alginat. Man hätte anzunehmen, daß Pb etwa jede einzelne COO^--Gruppe besetzt, entlädt und damit dehydratisiert, während Ca nur ein Viertel aller Carboxylgruppen bindet. Damit restieren in Ca-Alginatgelen mehr noch geladene COO^--Gruppen. Das würde das größere Quellungsvermögen verständlich machen. Dafür spricht auch, daß die Zone schwacher Absättigung des Gels, die wir Vorzone genannt haben, beim Ca-Alginat breiter ist als beim Pb-Alginat.

Demnach könnte geschlossen werden:

Starke Doppelbrechung des Gels ist gleichbedeutend mit:
Großer Affinität der Gegenionen
Hohem Absättigungsgrad der Carboxylgruppen
Kleinem Löslichkeitsprodukt der Alginate
Starker Dehydratisierung
Geringer Quellbarkeit
Großer Gelfestigkeit
Kleinem Abstand-COO-Me-OOC-
Großem Randwinkel durch schlechtere Benetzbarkeit
Schwacher Ausbildung einer Vorzone.

Sämtliche Größen sind voneinander abhängig.

Demnach würde die ionenspezifische Stärke der Doppelbrechung in direktem Zusammenhang mit dem Löslichkeitsprodukt vom jeweiligen Alginat stehen. Die Möglichkeit, diese Größe experimentell zu bestimmen, besteht noch nicht. Wollte man dies durch die Messung der Äquivalentleitfähigkeit der Gele oder der Hydrolysen-Gleichgewichte versuchen, so müßte dabei vorher das bei der Gelbildung entstandene NaCl entfernt werden, da es der Hauptträger der Leitfähigkeit wäre. Aber das beim Auswaschen unvermeidliche Quellen der Gele und der damit verbundene Ionenaustausch würde die Meßwerte fälschen.

Deuel und Solms 1951 weisen darauf hin, daß Art und Menge der reaktionsfähigen Gruppen eines Polyelektrolyten das Koagulationsverhalten bestimmen. Sie geben Flockungswerte unter anderen für Alginat, Pektat und Pektinat. Ihre Werte für Kationen stimmen qualitativ annähernd und quantitativ teilweise mit unseren Werten für die ionenspezifische Doppelbrechung überein. Auch dies spricht für eine Erklärung im Sinne unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte.

Abb. 15 zeigt, daß die inneren Zonen der Gele schwächer quellen als die Außenzonen. Die inneren Zonen sind identisch mit der tangential strukturierten Fläche. Die Vorzone bildet sich ionenspezifisch. Man könnte dies durch die Annahme erklären, daß Blei auf Grund seiner größeren Affinität noch bei einer angenommenen Konzentration von 0,1 *n* völlige Absättigung der Carboxylgruppen bewirken könnte, während Kalzium dazu die höhere Konzentration von 1 *n* benötigte. Die Elektrolytkonzentration, bei der die Ausbildung der Vorzone eintritt, scheint nach unseren Resultaten ebenfalls ionenspezifisch zu

sein. Diese Grenze wird auch zeitlich verschieden schnell erreicht.

Die Verhältnisse sind anders geartet, wenn man durch Elektrolytüberschuß die Zahl der entladenen Carboxylgruppen vergrößert. Die Unterschiede im Quellungsverhalten partiell entladener Alginatgele gehen dabei verloren. Zur Auffindung spezifischer Ionenkonstanten scheinen uns Untersuchungen an Gelen, deren Absättigungsgrad sich durch Diffusion freiwillig eingestellt hat, mehr geeignet zu sein. Die Ergebnisse von Wassermann 1948 beweisen außerdem, daß unter physiologischen Bedingungen keine vollständige Entladung oder Besetzung der COO^--Gruppen mit zweiwertigen Gegenionen erfolgt. Will man von Ergebnissen aus Modellversuchen Analogieschlüsse ziehen, muß man gleiche Bedingungen wählen. Wenn Sol und Gel miteinander in Berührung stehen, bedingt das Konzentrationsgefälle einen langsamen, kontiniuerlichen Ionenaustausch. Darum lassen sich für partiell entladene Alginatgele keine absoluten Werte für das Quellungsvermögen angeben, denn nach einiger Zeit löst sich das Gel in viel Wasser wieder auf. Nach etwa 10 Tagen quillt sogar Pb-Alginat noch. Mit zerriebenem Cu-Alginat, das als Elektrolyt in Na-Alginat-Sol eingebracht wird, läßt sich nach einigen Tagen ein gerichtetes Gel erhalten. Dieses ist zwar sehr weich und nur klein. Führt man die Versuche unter gleichen Bedingungen durch, erhält man brauchbare Vergleichswerte.

Zur Erkennung der Unterschiede zwischen Gelen verschiedener Absättigungsgrade wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Gele wurden dargestellt, indem einmal ein Solüberschuß, das andere Mal Elektrolytüberschuß bei der Gelbildung genommen wurde.

1. *Solüberschuß*

Auf je 4 ml 1%iges Na-Alginatsol wurden steigende Mengen 0,3 n Elektrolytlösung gebracht. Auch bei der höchsten Zugabe blieb noch Sol im Überschuß. Elektrolyte: Cu- und Ca-Nitrat.

Tabelle 4

Doppelbrechung und Fläche ionotroper Gele in Abhängigkeit von der angewandten Elektrolytmenge

1. Cu	1 Tropfen	2	3	4
Gangunterschied in mμ	91,3	94,2	92,8	93,0
Durchmesser in cm	1,5	2,5	2,8	3,1
Fläche in cm^2	1,7	3,8	5,2	7,5
Zunahme der Fläche %	0	110	196	330
2. Ca				
Gangunterschied in mμ	28,6	26,6	29,3	28,3
Durchmesser in cm	1,8	2,5	3,1	3,6
Fläche in cm^2	2,5	4,9	7,5	10,2
Zunahme der Fläche %	0	92	194	300

Die inonotrope Doppelbrechung, gemessen am Gangunterschied ist innerhalb der beiden Reihen gleich geblieben. Bei Solüberschuß ist die Fläche der Gele der zugefügten Menge Elektrolyt direkt proportional. Die Quellung der Gele ergab nach 24 Stunden keine großen Unterschiede untereinander. Sie wurde bei diesem Versuch erst 48 Stunden nach Beginn der Gelbildung vorgenommen, um dem Konzentrationsausgleich Zeit zu lassen. Bei diesen Versuchen hat sich unabhängig von der Menge der Gegenionen bei Versuchsbeginn nach 48 Stunden ein gleichmäßiger, ionenspezifischer Absättigungsgrad der Carboxylgruppen eingestellt.

2. *Elektrolytüberschuß*

Auf je 4 ml 1%iges Na-Alginat-Sol wurden steigende Mengen 2,0 n Elektrolytlösung gebracht. Bereits beim zweiten Ansatz war Elektrolyt im Überschuß. Die Gele hatten daher etwa die Größe der Versuchsgefäße. 48 Stunden nach Einleitung der Gelbildung erfolgte Messung des Gangunterschiedes, Wägung und Quellung.

Tabelle 5

Doppelbrechung und Quellungsvermögen ionotroper Gele in Abhängigkeit vom Absättigungsgrad der Carboxyl-Gruppen

	1 Tropfen	2	3	4
1. Cu				
Gangunterschied in mμ	95,3	97,2	93,6	99,6
% Gewichtszunahme nach Quellung	94	49	47	36
2. Ca				
wie oben	28,6	29,9	31,0	33,2
	500	180	160	140

Die prozentuale Gewichtszunahme wurde wie für Abb. 14 aus dem Verhältnis der Gelgewichte vor und nach der Quellung ermittelt. Die Doppelbrechung der Gele steigt mit zunehmender Elektrolytkonzentration nur wenig an. Ob es sich dabei um einen verstärkten ionotropen Effekt handelt oder um osmotische Wirkungen (Ingersoll und Johnson 1948), kann nicht entschieden werden. Die Zunahme der Doppelbrechung steht aber in keinem Verhältnis zur Abnahme des Quellungsvermögens. Dieses sinkt bei Cu-Alginat von 94% auf 36% und bei Ca-Alginat von 500% auf 140%.

Für dieses Verhalten gibt es andere Beispiele: Ca-Alginat, entstanden mit gesättigter Ca-Chlorid-Lösung, quillt in 24 Stunden ebenso wenig wie Pb-Alginat. Cu-Chlorid-Überschuß verhindert bei Cu-Alginat die Ausbildung einer Vorzone.

In allen Fällen steigt die Doppelbrechung nur wenig an. Die Verminderung des Quellungsvermögens, das der Zahl der noch geladenen COO^--Gruppen im Gel direkt proportional ist, zeigt aber die Vergrößerung der Zahl der vernetzenden Carboxylgruppen an. Daraus folgt, daß eine Vergrößerung des Ordnungsgrades über den sich freiwillig durch Diffusion einstellenden Grad hinaus durch Vervollständigung der Absättigungsrate nicht erzielt werden kann. Wohl aber kann eine Verminderung des Ordnungsgrades eintreten, wie die schwache Doppelbrechung der Vorzone beweist. Eine Erhöhung des Absättigungsgrades bewirkt also nur bis zum Erreichen eines ionenspezifischen Ordnungsgrades im Gel eine Vergrößerung des Gangunterschiedes. Dieser läßt sich durch Ionen nicht weiter erhöhen.

In der gleichen Reihenfolge steigen die Werte für die mechanische Festigkeit im Versuch nach Schopper bei Alginatfolien mit den Kationen vom Calzium bis zum Blei. Dementsprechend verringert sich die elastische Dehnbarkeit*).

Die Ionenspezifität ist nicht durch Unterschiede in der Absättigungsrate der Carboxylgruppen zu erklären. Sie ist vielmehr die Wirkung einer anderen, noch unbekannten Eigenschaft der Ionen. Wir vermuten, daß sie in den Unterschieden der Löslichkeitsprodukte der Alginate zum Ausdruck kommt. Diese Größe muß der Ionenreihe Pb > Cu > Cd > Ba > Ca u. Sr symbath gehen. Ihre Kenntnis würde verständlich machen, warum der Abstand -COO-Pb-OOC- kleiner sein muß als der von -COO-Ca-OOC-.

2. *Nebenionen*

Nebenionen wirken antagonistisch zu den Gegenionen. Radius und Wertigkeit sind hierbei wichtig wie in der Wertigkeitsregel von Schulze-Hardy und den Hofmeisterschen Ionenreihen. Verändert man bei konstant gehaltenem Kation als Gegenion die Ladung des Anions als Nebenion, so beobachtet man auch bei Polyuroniden erhebliche Unterschiede in der flockenden Wirkung. Im Gegensatz zum Gegenion wird diese mit steigender Ladung des Nebenions vermindert. Das ist der Entlastungseffekt von Pauli-Valko. Der Grund dafür ist wiederum in dem Grad der Hydratation der Nebenionen zu suchen, der bei kleinen Nebenionen mit großer Ladung größer ist als bei großen Nebenionen mit kleiner Ladung (vergl. Pallmann 1935). Kleine Nebenionen dehydratisieren das Kolloidanion und unterstützen die Wirkung der Gegenionen.

Für Pektin läßt sich dies durch die bekannten Flockungsversuche zeigen:

Ein 1%iges Sol von niederverestertem, neutralen Pektinat wird durch Zugabe von $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgJ_2 oder $Mg(NO_3)_2$ geflockt, nicht aber durch $MgSO_4$ oder Mg-Citrat.

Ein Sol von 1% Na-Alginat kann man durch $MnCl_2$ flocken, nicht aber durch $MnSO_4$. Ähnlich verhalten sich die Salze von Chrom und Cobalt.

Dieses unterschiedliche Verhalten tritt so augenfällig nur bei schwach flockenden Gegenionen auf. Bei stärker flockenden Gegenionen findet man Unterschiede der Nebenionenwirkung an den Werten der ionotropen Doppelbrechung. So wurde bei $NiCl_2$ im Alginatgel ein Gangunterschied von 16,9 mμ gemessen, beim $NiSO_4$ dagegen nur ein solcher von 6 mμ.

Wegen der ungenügenden Löslichkeit lassen sich keine vollständigen Reihen der Flockungswerte von einem einzelnen Kation als Gegenion mit ein-, zwei- und dreiwertigen Nebenionen aufstellen.

Daher ist nur allgemein auszusagen: Die ionotrope Richtwirkung der Gegenionen sinkt bei steigender Valenz der Nebenionen.

Nach der Regel von Hofmeister nimmt die flockende Wirkung der Nebenionen ab, wenn der Ionenradius ansteigt. Das gilt auch für die ionotrope Wirkung.

Die folgende Tab. 6 zeigt die allgemein schwächer richtende Wirkung eines Salzes mit dem gleichen Kation als Gegenion, nämlich Ca, bei zunehmendem Radius des Nebenions in Zusammenhang mit dem Durchmesser der gebildeten Gelscheiben.

Anorganische Anionen ergeben nahezu gleiche Werte. Damit entfällt die Möglichkeit einer spezifischen Wirkung der Nebenionen allein auf Grund der Ionenradien. Die organischen Ionen Acetat und Laktat zeigen ebenfalls Abweichungen davon. Erwartungsgemäß tief liegen die Werte für die mehrwertigen Anionen Malonat, Bi-Malonat und Citrat. Das große Citration ergibt überhaupt kein Gel mehr.

Tabelle 6

Wirkung der Nebenionen bei gleichem Gegenion Ca auf Na-Alginat von 1%

Nebenion 0,3 m	Ionotrope Doppelbr. in mμ	Durchmesser der Gele in mm
Chlorid	32,5	32
Bromid	29,1	32
Jodid	29,1	31
Nitrat	32,5	32
Formiat	16,9	28
Acetat	29,1	29
Propionat	16,2	30
Butyrat	3,8	15
Laktat	14,3	28
Malonat	Spur	15
Bi-Malonat	Spur	13
Citrat	kein Gel	kein Gel

*) Für die Durchführung der Messung danken wir der Firma Wolff u. Co., Walsrode.

Bei den Gelen mancher organischer Salze wie Ca-Saccharat scheint es zu einem reversiblen Ionenaustausch zwischen im Sol gebundenem Ca und Na zu kommen. Die Doppelbrechung sinkt dabei schnell wieder ab. Das kann bei Solüberschuß bis zur Thixotropie führen. Solche Salze finden technische Verwendung als Quellsalze bei der Herstellung homogener Alginat-Hauptvalenzgele (USP 1947).

Schaltet man die Wirkung der Nebenionen völlig aus, beispielsweise durch Verwendung von Ionenaustauschern, so findet man einen relativ größeren ionotropen Effekt als bei Salzen (Thiele 1947). Zusatz von Äthylendiamintetraacetat zum Sol verhindert durch komplexe Bindung der Kationen jede Gelbildung.

Schrumpfungsanisotropie und ionotrope Doppelbrechung

Nach Mongar und Wassermann 1949, Ingersoll und Johnson 1948 und Mongar und Wassermann 1952 bewirkt der Ionenaustausch des Ca- gegen Na-Ion bei gequollenen, doppelbrechenden Ca-Alginatfasern eine axiale Kontraktion unter Volumzunahme. Dabei nimmt die Entropie der Alginat-Teilchen soweit zu, daß die Doppelbrechung verschwindet. Ingersoll und Johnson führen die Kontraktion auf osmotische Kräfte zurück. McArthur und Mongar 1949 konnten jedoch nachweisen, daß das Aufheben der Ca-Brücken zwischen den Ketten (cross-linkings) die Ursache der Entropie-Zunahme ist (devulcanisation). Alle Autoren verwandten für ihre Untersuchungen mechanisch gestreckte Fasern. Ihre Ergebnisse sind daher nicht ohne weiteres mit unseren zu vergleichen.

Im Na-Alginatsol sind die Teilchen statistisch regellos im Dispersionsmittel verteilt. In diesem Zustand größter Entropie der Fadenmoleküle ist das Sol isotrop. Eindiffundierende H-Ionen koagulieren die Teilchen in der gleichen Anordnung als amorphes Alginsäure-Nebenvalenzgel, weil sie keine ionotrope Richtkraft haben. Sind jedoch im Alginat durch ordnende zweiwertige Ionen schon Strukturen vorgebildet, so bewirkt die Umwandlung in Alginsäure eine Zunahme der Anisotropie.

Überschichtet man ein ionotropes Cd-Alginatgel vom Typus 1 aus 1%igem Sol mit einer ausreichenden Menge n/10 HCl, so treten folgende drei Veränderungen auf:

1. Das überschüssige Na-Alginatsol am Rande des Gefäßes fällt als unlösliches isotropes Alginsäure-Gel aus. Die Teilchen werden dabei nur fixiert.

2. Die isotrope Vorzone als Zone, in der die Alginatketten durch Cd schwach vernetzt sind, wird doppelbrechend. War sie vorher isotrop oder unmeßbar schwach anisotrop, so bekommt sie nun einen Gangunterschied von 5—10 mμ. Damit ist bewiesen, daß in der Vorzone bereits eine schwache Orientierung der Teilchen eingetreten ist. Wegen des hohen Quellungsgrades kann diese aber vor der Säurebehandlung nicht als optische Anisotropie bemerkt werden. Erst die Entquellung und Schrumpfung macht die bevorzugte Richtung der Teilchen nachweisbar.

3. Das im Zentrum befindliche Cd-Alginatgel, das im Mittel einen Gangunterschied von 53,6 mμ hat, zeigt eine Zunahme der Doppelbrechung um 68%. Der Gangunterschied beträgt nach der Säurebehandlung infolge der eingetretenen Schrumpfung 90 mμ. Die Teilchen werden dabei nicht umorientiert. Die Zunahme der optischen Anisotropie durch Säure erfolgt immer nur innerhalb der vorgebildeten Strukturen und Haftpunkte. Das konnte in vielen Versuchen nachgewiesen und bestätigt werden.

In diesem Versuch wurden drei verschiedene Alginate, nämlich 1. Na-Alginat, 2. Cd/Na-Alginat in der Vorzone und 3. Cd-Alginat durch Mineralsäure in Alginsäure-Gele überführt. Diese haben dadurch unterschiedliche Textur, daß der Ordnungsgrad der Teilchen in den Alginaten unterschiedlich war. Die statistisch unregelmäßige Anordnung der Mizellen des Sols wurde fixiert, wobei das Sol ebenso wie ein Nebenvalenzgel in allen Richtungen gleichmäßig stark schrumpft. Sind die Teilchen jedoch gerichtet, wie im ionotropen Cd-Alginatgel, tritt eine Schrumpfungsanisotropie auf. Dadurch kommt es zu einer Verstärkung der Doppelbrechung.

Behandelt man ein Blöckchen eines ionotropen Cu-Alginatgels gemessener Kantenlänge mit Mineralsäure, so verringert sich bei vollständigem Ionenaustausch in den beiden axialen Richtungen parallel zu den ionotropen Membranen die Kantenlänge um 15,5%, in der radialen Richtung senkrecht zu den Membranen jedoch um 25%. Das Volumen des Blocks vermindert sich dabei etwa um die Hälfte, die Alginat-Konzentration steigt jedoch um etwa das Doppelte. Ionotrope Gele sind also nicht nur optisch anisotrop, sondern sie quellen und schrumpfen auch anisotrop. Sie stehen damit in der Mitte zwischen amorphen, isotropen Nebenvalenzgelen und mechanisch gestreckten Alginatfasern. Dadurch wird es verständ-

lich, daß ungeordnete Nebenvalenzgele in allen drei Dimensionen gleichstark schrumpfen, wenn man sie in Säure einbringt. Dagegen zeigen die von Mongar und Wassermann untersuchten Ca-Alginatfasern bei der Säurebehandlung keine axiale und nur geringe radiale Schrumpfung. Dies wird durch das Schema der Abb. 16 veranschaulicht. Wir erkennen, daß die Richtungen, in denen die Gele die geringste Kontraktion zeigen, stets identisch sind mit den Richtungen, in denen die Mizellen bevorzugt parallel liegen. Diese Schrumpfungsanisotropie wird bei ionotropen Polyuronid-Gelen nur bemerkbar durch ionogene Stoffe wie Mineralsäuren oder Elektrolytlösungen, deren dehydratisierende Wirkung durch chemische Kräfte erfolgt. Wasserentziehende nichtionogene Mittel wie Alkohol oder Glycerin wirken dagegen durch physikalische Kräfte. Sie bewirken keine Kontraktion, also auch keine Zunahme des Gangunterschiedes. Bei Nebenvalenzgelen und hochgequollenen Hauptvalenzgelen herrschen andere Bedingungen, auf die hier nicht eingegangen wird.

Mißt man die Schrumpfungsanisotropie von ionotropen Gelen verschiedener Kationen oder unterschiedlicher Quellungsgrade, so findet man andere Werte als 15,5 : 25 für Cu-Alginat. Auch das Verhältnis der Zahlen zueinander verändert sich.

Diese Abhängigkeit der Schrumpfungsanisotropie vom ionenspezifischen Ordnungsgrad und vom Quellungsgrad untersuchten wir in einigen Versuchsreihen. Ionotrope Alginatgele verschiedener Kationen wurden mit Säure überschichtet und vorher und nachher der Gangunterschied gemessen. Die Werte für die Zunahme der Doppelbrechung geben wir in Tab. 7 als Mittelwerte für Gele aus 1%igem Sol.

Tabelle 7

Ionenspezifische Zunahme der Doppelbrechung durch H-Ionen

Kation des Alginats	Pb	Cu	Cd	Ba	Ca
Mittlere Zunahme des Gangunterschiedes in %	55	58	68	100	159

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Zunahme der Doppelbrechung bei Pb am kleinsten ist und bis zum Ca ansteigt. Dies erfolgt in annähernd der gleichen Weise, wie die Werte für die Gelgewichte infolge Quellung in der Reihenfolge ihrer ionenspezifischen Gangunterschiede zunehmen. Dadurch ist nochmals bestätigt, daß Quellung und ionotrope Doppelbrechung antibath verlaufen, indem Ionen mit großem ionenspezifischen Gangunterschied Alginatteilchen gleichen Quellungsgrades stärker dehydratisieren als Ionen mit schwacher ionotroper Richtkraft. Um festzustellen, ob die Zunahme des Gangunterschiedes bei der Säurebehandlung nur indirekt ionenspezifisch ist und direkt vom Quellungsgrad der ionotropen Gele abhängt, führten wir folgende Versuche durch:

Ionotrope Cd-Alginatgele aus Solen unterschiedlicher Konzentrationen und dadurch mit einem unterschiedlichen Quellungsgrad wurden mit Säure überschichtet und wie im vorigen Versuch der Gangunterschied vor und nach der Säurebehandlung gemessen. Tab. 8 gibt die Werte für die prozentualen Zunahmen des Gangunterschiedes an.

Tabelle 8

Zunahme der Doppelbrechung bei ionotropen Gelen verschiedener Quellungsgrade

Sol-Konz. in %	Ionotrope Doppelbrechung in mμ vor Säure	nach Säure	% Zunahme	Δ
1,00	76	130	71	—
0,75	65	115	78	7
0,50	46	94	105	27
0,25	23	45	150	45

Wir sehen aus den Werten von Tab. 8, daß der Ionenaustausch $Me^{\cdot\cdot}$ gegen $H^{\cdot}$ nicht bei allen Gelen zu einer konstanten Zunahme der Doppelbrechung führt. Es ist vielmehr die Zunahme um so stärker, je höher der Quellungsgrad des ionotropen Gels ist. Dabei sollte es ein Maximum und ein Optimum geben. Durch diesen Versuch ist nachgewiesen, daß die Zunahme der Doppelbrechung nur darum bei Alginaten in der Reihenfolge fallender ionenspezifischer Gangunterschiede ansteigt, weil der jeweilige Quellungsgrad ionenspezifisch ist.

Weiterhin stellen wir fest, daß sich mit Übergang des $Me^{\cdot\cdot}$-Alginatgels in das Alginsäuregel auch das Quellungsvermögen verändert.

Zur quantitativen Feststellung wurde der folgende Versuch angestellt:

Ionotrope Gele wurden in Reihenversuchen nach der Säurebehandlung gewogen, unter vergleichbaren Bedingungen in Wasser gequollen und wieder gewogen. In Tab. 9 sind die Mittelwerte für die prozentuale Zunahme der Gelgewichte mit und ohne Säurebehandlung gegeben. Die Werte für die Gewichtszunahme der Gele ohne Säurebehandlung sind aus den Angaben der Tab. 3 errechnet.

Tabelle 9

Begrenzung der Quellung von Alginatgelen durch Säurebehandlung

Kation	Gewichtszunahme der Gele in % Ohne Säurebeh.	n. Säurebehdlg.	Differenz
$Pb^{\cdot\cdot}$	22	0	22
$Cd^{\cdot\cdot}$	185	38	147
$Ca^{\cdot\cdot}$	218	61	157

Tab. 9 zeigt, daß ein Alginsäure-Gel, aus dem ohnehin schwach quellenden Pb-Alginat entstanden, überhaupt nicht mehr quillt. Die Quellung der Gele nach einer Säurebehandlung ist geringer als die ohne vorherige Säureeinwirkung, doch ist der Gang der Werte quantitativ unterschiedlich. Quellungszustand und Quellungsvermögen von Alginsäuregelen sind abhängig vom Quellungsgrad der Alginate, aus denen sie entstanden sind. Alginsäure weist damit eine Quellungshysterese auf.

Quillt man irgendein lufttrockenes Alginsäurepräparat in Wasser an, so erreicht man eine Gewichtszunahme um das 5fache. Wandelt man dagegen ein stark gequollenes Ca-Alginatgel in ein Alginsäuregel um, so können Quellungsgrade bis zum 60fachen des Eigengewichtes und mehr auftreten. Es ist dies eine irreversible Dehydratisierung der Alginsäure, indem mit zunehmender Trocknung die Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten fester werden. So ist auch die Löslichkeitshysterese der Alginsäure in Alkali zu verstehen.

Ähnlich verhalten sich ionotrope Gele, wenn man sie in Lösungen stärker richtender Elektrolyte einbringt als die, durch die sie entstanden sind. Behandelt man etwa ein ionotropes Ca-Alginatgel mit einem Gangunterschied von 29 mμ längere Zeit mit einer 0,3 m $CuCl_2$-Lösung, so bildet sich durch Ionenaustausch allmählich ein Cu-Alginatgel, welches nun den ionenspezifischen Gangunterschied von Cu = 93 mμ aufweist. Dieser Vorgang ist scheinbar nicht reversibel. Läßt man jedoch dem Ionenaustausch genügend Zeit, so sinkt der Gangunterschied allmählich wieder ab und erreicht schließlich den ionenspezifischen Ca-Ausgangswert. Man muß daher annehmen, daß die Salzbrücken um so fester werden, je näher die Ketten einander sind. Da die Teilchen bei diesem Vorgang in ihrer Lage fixiert bleiben, behält das eben gewonnene Cu-Alginatgel die für Ca-Alginat typische Struktur. Durch den Ersatz des Ca durch Cu ist jedoch die stärkere Quellbarkeit des Ca-Alginats aufgehoben. Diese Umwandlungen geschehen ebenfalls unter Kontraktion, wie das für anisotrope Gele zu fordern ist.

Pb^{++}-Ionen bilden ionotrope Gele mit dem größten ionenspezifischen Gangunterschied. Damit geht stärkste Dehydratisierung und kleinstes Löslichkeitsprodukt von Pb-Alginat einher. Der Gangunterschied von ionotropen Pb-Alginatgelen läßt sich daher nicht durch Behandlung mit anderen Elektrolyten weiter erhöhen. H-Ion dagegen vermag auch Pb-Alginat noch weiter zu dehydratisieren. Dabei steigt der Gangunterschied von Pb = 115 mμ um 55% auf 178 mμ an. Das entstandene Alginsäuregel hat den größten Ordnungsgrad, den wir bei Polyuroniden im ionotropen Versuch erhalten haben. Dennoch kann das H-Ion nicht als das Anfangsglied der Ionenreihe für den ionenspezifischen Gangunterschied Pb—Cd—Ca aufgefaßt werden; denn 1. hat es keine Richtwirkung, weil es keine Hauptvalenzgele bildet, und 2. ist ein Alginsäure-Koagulat, das aus 1%igen Solen durch 0,3 m Säure ausfällt, stark quellbar, kann also kein sehr kleines Löslichkeitsprodukt haben. Die Wirkung von H-Ionen auf anisotrope Hauptvalenzgele beruht darauf, daß die vorhandenen Salzbrücken aufgehoben und durch starke Wasserstoffbrücken ersetzt werden. Diese scheinen um so fester zu sein, je näher die Teilchen einander liegen. Daher ist Alginsäure praktisch unlöslich. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei der Zellulose (Lieser 1953).

Ob die Zunahme des Gangunterschiedes nur ein Effekt der Tatsache ist, daß nach der Schrumpfung mehr eigen- oder formdoppelbrechende Substanz pro Volumeinheit vorliegt, oder ob es durch Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zu einer echten Vergrößerung des Ordnungsgrades kommt, kann nicht entschieden werden. Dazu müßte bekannt sein, in welcher Weise das Verhältnis von Form- und Eigendoppelbrechung bei Konzentrations- und Volumveränderungen Abweichungen zeigt. Dieses wäre durch Imbibieren der Gele möglich. Es sind bisher Untersuchungen nicht durchgeführt.

An Hand unserer sowie der Versuchsergebnisse von Mongar und Wassermann 1952 haben wir versucht, für die Vorgänge, welche eine Änderung des Ordnungsgrades von Polyuronidteilchen bewirken, ein Schema aufzustellen, Abb. 16. Ausgegangen sind wir dabei von einem Sol mit regelloser Anordnung der Teilchen (Bildmitte). Die Ordnungsvorgänge des rechten Kreislaufes beruhen überwiegend auf mechanischen Kräften, die des linken Kreislaufes auf den chemischen Kräften der Ionen.

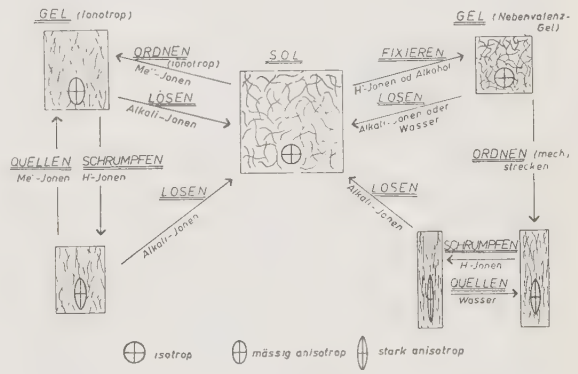


Abb. 16. Schematische Darstellung der Ordnungsvorgänge bei Polyuroniden. Linker Kreislauf: Chemische Kräfte. Rechter Kreislauf: Überwiegend physikalische Kräfte

1. Rechter Kreislauf: Durch homöopolare Dehydratisierungsmittel wie Alkohol und Aceton oder durch heteropolar wirkende H-Ionen wird das Sol in ein Nebenvalenzgel überführt und die Teilchenanordnung dabei fixiert. Dieses Gel ist isotrop wie das Sol. Die dabei auftretende Volumverminderung ist abhängig vom Quellungsgrad des Kolloids sowie von der Konzentration der Dehydratisierungsmittel. Der Vorgang ist reversibel, denn durch Zugabe von Wasser, oder beim Alginsäuregel Alkaliionen, kann man die

Haftpunkte wieder lösen. Wirken während der Bildung dieses Nebenvalenzgels mechanische Kräfte, etwa Zug wie beim Streckspinnverfahren, so werden die Teilchen geordnetfixiert. Wirkt das Gel erst nach der Entstehung gestreckt, so ist der Ordnungsvorgang reversibel, wenn die elastische Rückstellkraft des Gels groß genug ist, die Teilchen in ihre alte Lage zurückzubringen. Der Vorgang ist irreversibel, wenn der neue Ordnungsgrad durch härtende Flüssigkeiten fixiert wird. Die so gewonnenen Fasern weisen einen hohen Ordnungsgrad auf. Eine darauffolgende Säurebehandlung bewirkt keine axiale, sondern nur geringe radiale Schrumpfung. Dadurch, daß eine Quellung durch langandauerndes Wässern die Schrumpfung rückgängig macht, ist auch dieser Vorgang reversibel. Die Einwirkung von Alkali-Ionen im Überschuß löst wieder zu der regellosen Teilchenanordnung des Sols auf.

2. Linker Kreislauf: Werden die Teilchen durch Überführung in ein ionotropes Gel geordnet, so ist die auftretende Kontraktion und der Ordnungsgrad der Gele abhängig von der Art der richtenden Me··-Ionen. Beide sind geringer, wenn Ionen mit kleinem ionenspezifischem Gangunterschied wie Ni oder Ca zur Anwendung kommen, und größer, wenn stark richtende Ionen wie Cu oder Pb gewählt werden. Alkali-Ionen lösen reversibel wieder zur Teilchenunordnung des Sols. Werden die Salzbrücken des ionotropen Hauptvalenzgels durch Behandlung mit Säure in Wasserstoffbrücken überführt, erhält man infolge einer Schrumpfungsanisotropie Gele verkleinerten Volumens und höherer Ordnungsgrade. Beim Versuch, die Schrumpfung durch Quellung rückgängig zu machen, zeigt sich eine Hysterese, die jedoch überwunden werden kann, wenn dem Ionenaustausch genügend Zeit gelassen wird. Man kann dies durch Behandeln der Gele mit Elektrolytlösungen erreichen, wobei der rückläufige Vorgang um so schneller verläuft, je geringer der ionenspezifische Gangunterschied des gewählten Kations ist. Lösen der Brücken und reversibles Überführen des anisotropen Gels in ein isotropes Sol läßt sich durch Alkali-Ionen im Überschuß bewirken.

Dieses Schema ist nicht vollständig. Übergangsstadien wie Thixotropie und Mikroheterogenität von Hauptvalenzgelen sind nicht berücksichtigt. Die Kantenlänge der Gele wurde tunlichst im Verhältnis der gemessenen Werte der Schrumpfungsanisotropie angegeben. Absolute Größen sind nicht anzugeben, weil die Schrumpfungsanisotropie von Konzentration und Quellungsgrad des Gels abhängt.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds zur Förderung der Chemie durchgeführt.

Zusammenfassung

1. Ionotrope Gele von hydrophilen Polyelektrolyten weisen Doppelbrechung, Quellungsanisotropie und Ionenaustauschvermögen auf und haben dadurch die für biologische Gelstrukturen zu fordernden Eigenschaften. Die Bildung ionotroper Gele ist eine gerichtete, geordnete Koagulation im Sinne Bechholds.

2. Unter physiologischen Bedingungen läßt sich die Richtwirkung von Ionen auf anisotrope Kolloide an Polyuronsäuren wie Alginsäure und Pektinsäure nachweisen und außerdem an Desoxy-Ribonucleinsäure.

3. Ein System der Bildungsweisen von Gelen hydrophiler Polyelektrolyte wurde aufgestellt.

4. Ionotrope Gele sind heteropolare Hauptvalenzgele. H-Ionen bilden aus Polyuronsäuren Nebenvalenzgele und haben daher keine ionotrope Richtwirkung.

5. Der Mechanismus der ionotropen Gelbildung wurde weiter untersucht und die dabei auftretenden Vorgänge beschrieben. Ionotrope Gele entstehen durch gerichtete Vielfachmembranbildung. Der optische Charakter ionotroper Gele ist als optischer Summationseffekt abhängig von der Anisotropie der ionotropen Einzelmembranen.

6. Durch geeignete Lenkung des Ionenstromes entstehen Gelkörper mit Strukturen, wie sie in der belebten Natur vorkommen. Ihre Ähnlichkeit in Struktur und Verhalten mit biologischen Gelstrukturen läßt vermuten, daß die Genese beider Strukturen verwandte Züge hat.

7. Die Richtwirkung der Gegenionen auf Polysäuren ist ionenspezifisch. Der Gangunterschied der ionotropen Doppelbrechung nimmt ab in der Reihenfolge Pb Cu Cd Ba Ca. Eine wichtige Voraussetzung für eine Orientierung ist die Dehydratisierung der Kolloidteilchen. Je größer sie ist, desto größer ist der Gangunterschied der ionotropen Doppelbrechung. Quellung und Doppelbrechung verlaufen antibath. Starke Doppelbrechung ist gleichbedeutend mit:

Großer Affinität der Gegenionen
Kleinem Löslichkeitsprodukt der Reaktionsprodukte
Hohem Absättigungsgrad der Carboxyle
Starker Dehydratisierung
Geringer Quellbarkeit
Großer Gelfestigkeit
Kleiner Vorzone
Schwacher Benetzbarkeit.

8. Der Absättigungsgrad der reaktionsfähigen Gruppen am Kolloid ist ionenspezifisch wie der sich dabei einstellende Ordnungsgrad, wenn das Sol im Überschuß bleibt. Vervollständigung des Absättigungsgrades über das ionenspezifische Maß hinaus erhöht nicht die Doppelbrechung, vermindert aber die Quellbarkeit.

9. Auch bei der geordneten Koagulation ist die entlastende Wirkung der Nebenionen um so größer, je größer ihr Ionenradius und ihre Wertigkeit ist.

10. Ionotrope Gele sind quellungs- und schrumpfungsanisotrop und reagieren auf Ionenaustausch mit Veränderung ihrer Doppelbrechung.

11. Ionotrope Gele bilden bei Solüberschuß eine Vorzone aus. Sie ist eine Zone geringerer Dehydratisierung, zeigt aber die Orientierung ihrer Teilchen nach einer Säurebehandlung infolge Schrumpfung.

12. Mechanisch bewirkte Ordnung von Nebenvalenzgelen kann durch Ionen unter Überführung in ein Hauptvalenzgel fixiert werden.

13. In einem Schema werden die Vorgänge beim Ordnen und Lösen, Quellen und Schrumpfen und Fixieren und Lösen einmal durch chemische und dann durch mechanische Kräfte zusammengefaßt.

Literatur

Aenlle, E. und E. G. Diaz, Anales Soc. Esp. Fis. Quim. **66**, 441 (1950).

Ambronn, H. und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

Anderson, E., J. biol. Chem. **121**, 167 (1937); L. Sands, Adv. Carbohydr. Chem. **1**, 329 (1945).

Astbury, W. T., Nature (London) **155**, 667 (1945); in D. W. Thompson, Essays in Growth and Form (Oxford 1947) S. 309.

Baker, G. L. und M. W. Goodwin, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **216**, 1 (1939).

Baker, G. L., Adv. Food Res. **1**, 418 (1948).

Bargmann, W., Histologie und mikrosk. Anatomie des Menschen (Stuttgart 1948).

Barry und Dillon, Sci. Proc. Roy. Soc. Dubl. **21**, 285 (1936).

Barry, Sci. Proc. Roy. Soc. Dubl. **22**, 59 (1939).

Bartell, F. E. und B. R. Ray, J. Am. Chem. Soc. **74**, 778 (1953).

Bechhold, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden 1929).

Black, W., W. J. Cornhill und E. T. Bewar, Sc. Food and Agriculture **11**, 542 (1952).

Bock, H., Diss. TH. (Karlsruhe 1943).

Bonner, J., Det. Rev. **1936**, Vol 2, 475.

Brenschede, W., Kolloid-Z. **114**, 35 (1949).

Bungenberg de Jong, La Coacervation (Paris 1936).

Cameron, M. C., A. G. Ross und E. G. V. Percival, J. Soc. chem. Ind. **67**, 420 (1948).

Chandra, S. K., E. L. Hirst und E. G. V. Percival, Soc. London **1952**, 1833 (1952).

Chapman, V. J., Seaweeds and their Uses (London 1950).

Deuel, H., Ber. Schweiz. bot. Ges. **53**, 219 (1943); Deuel, H., Helo. chim. Acta **30**, 1069 (1947); u. H. Neukom, Nature London **159**, 882 (1947); u. Eggenberger, Kolloid-Z. **117**, 100 (1950); G. Huber und L. Anyas-Weiß, Helo. chim. Acta **33**, 563 (1950); u. J. Solms, Kolloid-Z. **124**, 65 (1951); J. Solms und H. Altermatt, Vjschr. nat. Ges. Zür. **98**, (1953).

Dillon, Th. und McGuiness, Sci. Proc. Roy. Soc. Dubl. **20**, 129 (1931).

Donnan, F. und R. C. Rose, Canad. J. Res. **28B**, 105 (1950).

Ehrlich, F., Chem.-Z. **41**, 197 (1917).

Ehringhaus, A., Z. Kristallogr. **76**, 316 (1931).

Eichenberger, E., Mitt. Lebensmitt. Hyg. **34**, 33 (1943).

Ergle, D. R. und L. M. Blank, Phytopat. **37**, 153 (1947).

Ferry, J. D., Adv. Prot. Chem. **4**, 8 (1948).

Freiwass, M., N. Schorygina und S. Bogowin, **1950**, 2050 (1948).

Freise, V., Z. Elektrochem. **55**, 561 (1951).

Frey-Wyssling, A., Protopl. **25**, 261 (1936); Submikroskopische Morphologie des Protoplasma u. s. Derivate (Berlin 1938 und New-York-Amsterdam 1948); B Ref. in Protopl. **29**, 300 (1938); Naturwiss. **28**, 78 und Ber. d. Schweiz. bot. Ges. **50**, 321 (1940); Naturwiss. **28**, 385 (1940);

Haber, F., Ber. **55**, 1717 (1922).

Hartley, Chem. Soc. Quart. Rev. **2**, 162 (1948).

Heen, E., Kolloid-Z. **83**, 204 (1938).

Henglein, F. A., Z. Lebensm. Unters. u. -forschg. **90**, 417 (1950).

Henglein, F. A., Forsch. u. Fortschr. **26**, 184 (1950).

Herzog, R. O. und Janke, Ber. **53**, 2162 (1920).

Herzog, R. O. und Gonell, Kolloid-Z. **36**, 44 (1925).

Herzog, R. O., Kolloid-Z. **61**, 280 (1932).

Hermanns, P. H. und P. Platzek, Z. phys. Chem. A **185**, 269 (1939).

Hinton, C. L., Fruit Pectins Chem. Publ. Corp. (New-York 1940).

Hirst, E. L. und J. K. Jones, Adv. Carbhydr. Chem. **2**, 235 (1946).

Hirst, E. L., Jones und Jones, J. chem. Soc. **1931**, 1880 (1939).

Hottenroth, B., Die Pektine und ihre Verwendung (München 1951).

Huber, B., Naturw. **40**, 181 (1953).

Ingersoll, H. G. und A. H. Johnson, Nature **162**, 225 (1948).

Institute of Seaweed-Research, Edinburgh. Ann. Rep. 1952.

Iterson jr., G. v., Chem. Weekblad **30**, 2 (1933).

Janistyn, Seifens. Z. **73**, 110 (1947).

Kertesz, Z. I., J. chem. Soc. **61**, 2544 (1939).

et al Chem. Eng. News **22**, 105 (1944); The pectic substances Intersc. Publ. Inc. (New York 1951).

Kratky, O. und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 79 (1939).

Leduc zit. bei Bechhold (1929).

Liesegang, R., Medizin. Kolloidlehre (Dresden 1935).

Lieser, Th., Kurzes Lehrbuch der Zellulosechemie (Berlin 1953).

Lunde, G., E. Heen und E. Öy, Kolloid-Z. **83**, 196 (1938).

Maaß, H., Die Pektine (Braunschweig 1951).

Mangin, L., Compt. Rend. **110**, 295 (1890).

McArthur und J. C. Mongar, Nature **164**, 110 (1949).

McDowell, R. H., Alginic acid and its derivates Alginate (London 1952).

Merril, R. C. und M. Weeks, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2244 (1945).

Mongar, J. C. und A. Wassermann, Nature **159**, 746 (1947).

Mongar, J. C. und A. Wassermann, Trans. Farad. Soc. **7**, 118 (1949).

Mongar, J. C. und A. Wassermann, J. chem. Soc. London 500 **1952**.

Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 139 (1941) u. **103**, 143 (1943).

Nägeli, C., in Die Micellar-Theorie, Ostwalds Klassiker Nr. 227 (Leipzig 1928).

Nageotte, J., Actualite Sc. e Industr. zit. bei Frey-Wyssling (Paris 1938).

Nelson und Cretcher, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1914 (1929; J. Am. Chem. Soc. **52**, 2130 (1930).
Netter, H., Physiologische Chemie Bd. 60 (1939—1946).
Neukom, H., Diss. ETH (Zürich 1949).
Nowodranow, K., Ann. Leningr. State Bouboff. Univ. Chem. Ser. **1**, 38 Ref. C I 1937 ,3970 (1935).
Pallmann, H. in Kuhn (A.) Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1935) S. 246.
Pallmann, H., F. Weber und H. Deuel, Schweiz. Landw. Monatsschr. **22**, 306 (1944).
Palmer, K. J. und H. Lotzkar, J. Am. Chem. Soc. **67**, 883 (1945).
Patat, F., Naturwiss. **40**, 325 (1953).
Pauli, Wo. und L. Sternbach, Kolloid-Z. **84**, 291 (1938).
Pilnik, W., Ber. Schweiz. bot. Ges. **56**, 208 (1946).
Popoff, B., zit. bei W. J. Schmidt, Naturwiss. **34**, 273 (1934).
Rhumbler, Hdb. d. phys. Arbeitsmeth. von E. Abderhalden Abt. 5, Teil 3 (1921).
Rinne, F., Grenzfragen des Lebens (Leipzig 1931).
Rudall, K. M., Prog. Biophys. **1**, 39 (1950).
Schmidt, W. J., Die Doppelbrechung des Karyo- Meta- und Zytoplasma (Berlin 1937); Naturwiss. **24**, 506 (1937); Naturwiss. **34**, 273 (1947); Kolloid-Z. **96**, 140 (1941).
Schneider, G. und U. Fritschi, Ber. **70**, 2537 (1936).
Schneider, G. und H. Bock, Ber. **70**, 1618 (1937).
Signer, R., Helv. chim. Acta **19**, 897 (1936).
Snellmann, O. und S. Säverborn, Kolloid-Beih. **52**, 467 (1940).
Solms, J., H. Deuel und L. Anyas-Weiß, Helv. chim. Acta **35**, 2363 (1952)
Speakman, J. B. und E. Stott, Trans. Farad. Soc. **30**, 539 (1934).
Speiser, R., J. polym. Sci. **2**, 281 (1947).
Stanford, E. C., Chem. News **47**, 254 u. Pharm. Journal **14** (London 1883).
Stewart, F. C. und K. Mühlethaler, Ann. Bot. **66**, 295 (1953).
Szent-Györgyi, A., Nobel-Vortrag u. Chemistry of muscle contraction (New York 1947).
Tallis, E. E., J. Text. Inst. **41**, 1151 (1950).
Thiele, H., Z. Naturforschg. **3b**, 778 (1948); H. Micke, Über Ionotropie, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948) u. **116**, 1 (1950); G. Kienast, Kolloid-Z. **127**, 134 (1952); G. Andersen, Naturwiss. **40**, 366 (1953); G. Schyma, Naturwiss. **40**, 583 (1953).
Tschirch, Ber. Dt. pharm. Ges. **17**, 237 (1907).
US-Patent **1947**, Ref. C I 1947 1121.
Waksman und Allen, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2701 (1934).
Wassermann, A., Ann. Bot. **12**, 137 (1948).
Weiß, P., The Differential Growth in A. Rapart: The Chemistry and Physiology of Growth (Princetown USA 1949.)
Zocher, H. in A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch S. 129 (Leipzig 1935).; Vortrag in Kiel, geh. im April 1953.

"X-ray and Electron Microscope Studies on Aluminium Oxide Trihydrates"

By John H. L. Watson (Detroit)), Jonathan Parsons (Detroit)*), A. Vallejo-Freire (Sao Paulo)**), and P. Souza Santos (Sao Paulo)**)*

With 13 figures

(Eingegangen am 20. August 1954)

Introduction

The structural and morphological properties of aluminium hydroxide and aluminium oxide hydrate gels have always been of interest in chemistry, especially those of the so-called Willstaetter's C-alpha, C-beta and C-gamma gels (1), because of their adsorptive properties for enzymes and viruses. Different crystalline structures for the gels, depending on the preparative method and on the age of the preparation (2, 3, 4, 5, 6) have been evidenced by x-ray and electron diffraction: amorphous aluminium hydroxide; Boehmite: γ-aluminium oxide monohydrate; Hydragillite or Gibbsite: γ-aluminium oxide trihydrate; Bayerite: γ-aluminium oxide trihydrate. A review of the properties of the aluminum oxide hydrates has been made recently by Milligan and McAtee (4).

The C-alpha gel, which is amorphous aluminium hydroxide, aged in aqueous solution from an initial pH above 7.4 (1), changes first into the so-called C-beta gel of Boehmite structure and finally after some months into C-gamma gel which is the end-point of the process. This C-gamma gel is of special interest because it has been used by Willstaetter for the purification of a large number of enzymes. Modifications of his methods have been proposed by Kohlschuetter et al (8) and by Kraut et al (7) to reduce the long aging in the preparation of C-gamma gels, while maintaining their adsorptive power for enzymes. Kraut attributed Bayerite structure to the C-gamma gels prepared by the different methods. Fricke and Jockers (9) described the preparation of almost pure Bayerite by hydrolysis of amalgamated aluminum in conductivity water at room temperature. However, Milligan has pointed out that it is difficult to be certain that Bayerite samples are not contaminated with certain amounts of Gibbsite. A review

*) The Edsel B. Ford Institute for Medical Research, The Henry Ford Hospital, Detroit 2, Michigan.
**) Laboratorio de Virus, Instituto Butantan, Sao Paulo, Brasil.

of the properties of Willstaetters C-gels has been made by Glemser (10).

An electron microscopy study of the morphological changes of C-alpha gels during aging from different pH's has been made by Souza Santos, Vallejo-Freire and Souza Santos (11). C-gamma gel prepared by anodic dissolution of aluminium in sodium chloride solutions has been studied by Kohlschuetter with the optical microscope and by Feitknecht and Studer (12) with the electron microscope. Bayerite prepared by the method of Fricke and Jockers has been studied by Eberspaecher (13). Frary has published electron micrographs of aluminium oxide trihydrate without specifying it as Gibbsite or Bayerite (14). These studies have demonstrated a variety of particle shapes in C-gamma gels made by different methods.

The aim of the present paper is to present the results of a comparative x-ray and electron microscopic study of the structural and morphological properties of C-gamma sols and gels prepared by different methods and of Bayerite made by hydrolysis of amalgamated aluminium.

Materials and Methods

a) *Sol and gel of C-gamma by Willstaetter's first method.* Ammonium alum was precipitated by an excess of ammonium hydroxide in the presence of ammonium sulphate; the precipitate was washed several times with distilled and with alkalinized water to remove sulphate ion and left to age at room temperature. During the aging, part of the precipitate was peptized spontaneously (most easily by vigorous shaking) forming a whitish sol. The precipitate and the sol were examined by x-ray diffraction and electron microscopy after 83 days. Another sample was left to age in the presence of a greater amount of water, after 324 days all the precipitate had been peptized into a whitish sol and was then examined by x-ray diffraction and electron microscopy.

b) *Gel of C-gamma by Willstaetter's second method.* C-alpha gel was prepared from ammonium alum and left to age from an initial p_H of 7.47 at room temperature. No spontaneous peptization was observed, possibly due to sulphate ion adsorbed during the precipitation and released during the aging; in the first method a more complete elimination of the sulphate ion was effected by the washing with alkaline water and the increased contact with the washing solutions. Samples of the preparation were examined by x-ray diffraction and electron microscopy when they were 116 and 280 days old.

c) *Gel and sol of C-gamma by Kraut's method.* Aluminium sulphate was precipited by excess ammonium hydroxide solution and the washed precipitate left to age in contact with concentrated ammonium hydroxide solution for four days at room temperature. The precipitate was then completely washed with distilled water: part of it was peptized at the end of the washing into a whitish sol. The gel and the sol were examined as before.

To investigate whether a more concentrated ammonium hydroxide solution could produce pure Gibbsite from the precipitate obtained in the Kraut's method, a sample was prepared and a volume of concentrated ammonium hydroxide solution equal to that of the precipitate was added (500 ml of concentrated ammonium hydroxide solution were used instead of the 40 ml of Kraut's method). This was left to age and afterwards was washed as in Kraut's method. Analogously, a gel and a whitish sol were obtained and examined.

d) *Bayerite by Fricke and Jockers' method.* Bayerite was prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium and the grayish precipitate was studied.

e) *Controls.* Since Willstaetter used their solubility in 0.1% hydrochloric acid solution as test for the identification of C-gamma gels, the first x-ray and electron microscope examinations were made only after this solubility test indicated that they were indeed C-gamma. In the samples by Willstaetter's methods a second examination was made to investigate the effect of increased aging. Also samples of the gels and sols were ignited at 871° C (1600° F) and the percentage water loss indicated an initial formula of the trihydrate $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$. The residue after heating gave the x-ray diffraction pattern of *gamma*-aluminium oxide.

f) *Sample preparation and x-ray exposure data.* The x-ray diffraction patterns were obtained using Debye-Scherrer cameras, 114.59 mm diameter. The samples were air-dried at room temperature and the residue powdered in a mortar to 200 mesh size. The powders were then mounted in thin-walled plastic tubes (15, 16) having a wall thickness of 0.01 mm and an inside diameter of 0.2 mm. These mounts were exposed for 5 hours in the powder cameras using nickel filtered CuKα radiation. The tube was operated at 35 KVP and 20 ma.

g) *The heated preparations.* After x-ray diffraction examination, all samples were weighed, then ignited for 2 hours at 871° C in an electric muffle furnace. In each case the ignited powder samples gave resultant diffraction patterns of anhydrous γ-Al_2O_3 (Table I). The samples were weighed again after ignition so that the water loss could be determined.

h) *Electron microscopy.* The samples were mounted from water suspensions upon Formvar substrates on the usual nickel screens. The micrographs were taken at about 5000 diameters. Intensities were kept sufficiently low so that the electron bombardment did not damage the specimens.

Table I

X-Ray Analysis of C-gamma Gel — Kraut's Method — Ig. 1600° F. for 2 Hrs.

Line No.	d Values	I/I_0
1	5.48	3
2	4.55	5
3	2.86	5
4	2.72	6
5	2.42	7
6	2.29	5
7	2.00	8
8	1.81	3
9	1.74	2
10	1.54	4
11	1.49	3
12	1.40	10
13	1.14	3
14	1.04	2
15	0.998	3
16	0.807	3

Results

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS:

a) *Willstaetter's 1st method.* The gel and sol prepared by Willstaetter's 1st method after 83 days and the sol after 324 days gave identical diffraction patterns, which showed along with the data in Table II, Column 1, and along with data reported in the literature, that the samples were a mixture of Bayerite and Gibbsite in unknown percentages. The gel and sol both presented the same pattern, showing that the peptization did not produce a selective separation of the crystalline components of the gel. Longer aging produced no detectable changes in the diffraction patterns, but the relative percentages of Bayerite and Gibbsite may have changed with aging.

Table II

	Gel of C-gamma by Willstaetter's method (1st) 83 days old		Gel of C-gamma by Willstaetter's method (2nd) 116 days old		by Kraut's method		Bayerite by Fricke and Jockers' method	
No.	(C-gamma gel 8/7) d	I/I_0	(C-gamma gel 6/6) d	I/I_0	(Sample D) d	I/I_0	d	I/I_0
1			12 (band)	3				
2			6.44(band)	4				
3	5.23	2	5.26	2	5.29	2	5.20	2
4	4.85	5	4.83	8	4.80	10		
5	4.72	10	4.73	10			4.71	9
6	4.36	8	4.37	9	4.33	9	4.36	7
7	4.19	1			4.18	3		
8	3.90	1			3.89	4		
9	3.55	1			3.61	4		
10					3.43	2		
11	3.31	1	3.33	1				
12	3.21	6	3.21	8	3.21	6	3.20	6
13			3.11	1				
14					3.03	2		
15					2.84	1		
16	2.71	3	2.71	2	2.73	2	2.71	3
17	2.47	4	2.47	5	2.48	5	2.46	3
18	2.40	2	2.40	4	2.41	7		
19	2.37	3	2.36	4			2.36	3
20	2.29	1	2.29	1	2.27	6		
21	2.23	9	2.22	9	2.23	8	2.23	10
22	2.17	3	2.16	2	2.16	1	2.16	2
23	2.08	3	2.08	1	2.08	1	2.07	3
24	2.05	1	2.05	2				
25					2.02	6		
26	1.99	4	1.99	3	1.98	1	1.98	3
27	1.92	2	1.93	3			1.92	2
28					1.91	6		
29	1.84	2	1.86	3			1.84	2
30	1.81	1	1.80	2	1.79	5		
31			1.76	1			1.77	1
32	1.73	7	1.73	7	1.73	7	1.72	8
33	1.69	1	1.69	2	1.68	1	1.70	1
34	1.65	2	1.65	3	1.64	2	1.65	2
35	1.60	4	1.61	4	1.60	4	1.60	4
36	1.58	1	1.58	1	1.57	1	1.58	1
37	1.56	4	1.56	4	1.55	2	1.56	4
38					1.52	2	1.52	1
39	1.49	1	1.48	1	1.48	2	1.49	1
40							1.48	1
41	1.46	5	1.46	6	1.46	3	1.46	5
42	1.45	3	1.45	3	1.44	5	1.45	3

Continuation of the TABLE II

	Gel of C-gamma by Willstaetter's method (1st) 83 days old		Gel of C-gamma by Willstaetter's method (2nd) 116 days old		by Kraut's method		Bayerite by Fricke and Jockers' method	
No.	(C-gamma gel 8/7) d	I/I_0	(C-gamma gel 6/6) d	I/I_0	(Sample D) d	I/I_0	d	I/I_0
43			1.42	1				
44	1.40	3	1.40	3			1.40	3
45	1.38	2	1.39	2	1.39	3	1.38	3
46	1.36	1	1.36	1	1.36	1	1.35	1
47	1.34	5	1.33	6	1.34	5	1.33	5
48			1.28	1	1.30	1		
49	1.28	1			1.28	1	1.27	2
50	1.26	1	1.26	1	1.25	2	1.26	1
51	1.23	1	1.23	1	1.23	1	1.22	1
52	1.22	5	1.22	5	1.21	4	1.21	4
53					1.20	1		
54	1.18	3	1.18	2	1.18	1	1.18	3
55	1.17	1	1.17	1	1.16	1	1.17	2
56	1.14	2	1.14	2	1.14	1	1.14	3
57	1.12	3	1.11	3	1.12	1	1.12	1
58					1.11	3	1.11	3
59							1.08	2
60	1.07	2	1.07	1				
61					1.01	1		
62	.986	3	.984	2	.983	2	.982	3
63	.961	2	.960	1	.959	1	.959	2
64	.947	2					.944	2
65	.937	1					.936	1
66	.930	1					.927	1
67							.919	1
68							.914	1
69							.884	2
70							.879	1
71							.862	1
72							.845	2
73							.839	1
74							.836	1

b) *Willstaetter's 2nd method.* Patterns from the C-gamma gel prepared by Willstaetter's 2nd method produced patterns as shown in Fig. 1 B. Samples which were aged 116 days and 290 days showed no pattern differences. The significant difference between these patterns and those of (a) above is the appearance of two broad bands in the low angle region (Table II, column 2). Except for these bands the patterns again indicated mixtures of Bayerite and Gibbsite in unknown percentages. As in the 1st method of preparation, aging produced no remarkable changes.

c) *Kraut's method.* Identical patterns were produced from all samples of C-gamma gel and C-gamma sol made by Kraut's method (Fig. 1 C and Table II, column 3). The most important finding with these samples was that their x-ray patterns did not have the characteristic 4.76 line of Bayerite (3, 4). The other stronger characteristic lines of Bayerite are present but are so close to Gibbsite in their d-values that it is often impossible to differentiate with them. Therefore, it appears that these samples were also mixtures of Bayerite and Gibbsite in unknown proportions, but that the percentage of Gibbsite was relatively greater than in the C-gamma preparations by Willstaetter's methods. The x-ray diffraction patterns of the gel and sol particles were the same, which demonstrated again that the peptization did not produce a selective separation of the crystalline components of the gels. The x-ray pattern of the preparations by Kraut's method

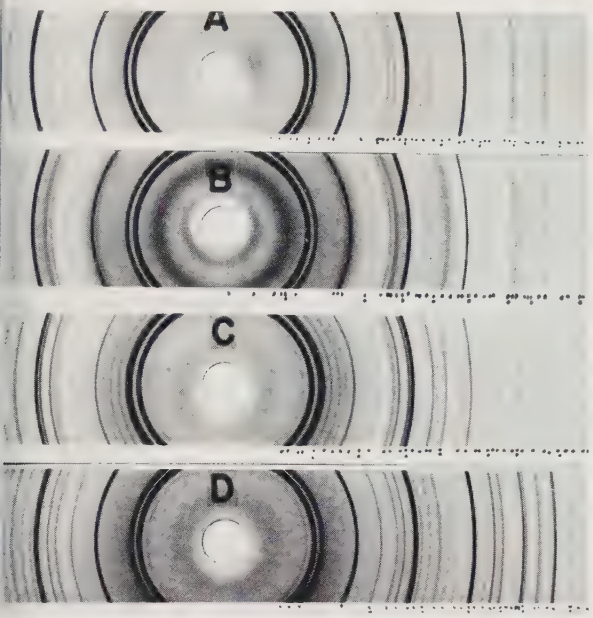


Figure 1. X-ray Diffraction Patterns
(A) Gel of C-gamma by Willstaetter's first method, 83 days old.
(B) Gel of C-gamma by Willstaetter's second method, 116 days old.
(C) Gel of C-gamma by Kraut's method.
(D) Bayerite by Fricke and Jockers' method

Figure 2. C-gamma sol by Willstaetter's 1st method, 83 days old. Cr shadow, arctan 0.3, × 15,000

and of those where a greater amount of ammonium hydroxide was used were the same. However, by the use of the x-ray diffraction data alone it was not possible to decide whether the use of more ammonium hydroxide solution produced a greater percentage of Gibbsite than did Kraut's method. As might be expected, the use of stronger alkaline medium in the aging (5, 6) did not produce pure Gibbsite.

d) *Fricke and Jockers' method.* The x-ray diffraction pattern of this sample (Fig. 1 D, Table II, column 4) indicated that it was again a mixture of Bayerite and Gibbsite in unknown proportions.

Electron Microscopy:

a) *Willstaetter's 1st method*

Sol, 83 days old. This sol was made up of particles as long as 2 microns. There were many large triangular, cuneiform particles, denominated 'somatoids' by Kohlschuetter (18) and observed in aged C-alpha gels and other C-gamma preparations (11). There was also a very prevalent, finely particulate material in the background, probably of unchanged C-beta gel. Its particle size was of the order of 400 A.U. or less. The larger, more opaque particles often occurred as tiny rectangular boxes. Fig. 2 shows a typical field, shadow cast but not reversed, arctan 0.3.

Sol, 324 days old. The general description of this sample is the same as for the 83 days old sol except that there was some indication of a *fibrous* as well as a particulate flocculant in the background, probably C-beta gel. In this sample, as in the 83 days old one, some of the somatoids were small rectangular boxes and often platelets. Fig. 3 shows a typical shadowed field, arctan 0.84. Some hexagonal platelets are observed (arrow, Fig. 3).

Gel, 83 days old. The general appearance in this sample was similar to the sol of the same age except that the somatoids were often larger, longer than 4 microns in many cases. The triangular somatoids were often joined at their vertices, forming a hourglass particle with jagged edges, Fig. 4. There were many platelets and the same particulate background material was present.

b) *Willstaetter's 2nd method*

Gel, 116 days old. The general aspect of this sample was similar to the gel of C-gamma by the first method. The large, triangular somatoids were observed with many smaller rectangular particles. Contrary to the material made by the first method the somatoids and other particles have strongly serrated edges, similar to those described below for the C-gamma gel, 290 days old and shown in Fig. 5. In addition, there is an exceedingly high percentage of the fibrous-particulate background material.

Gel, 290 days old. This was very similar to the 116 days material except that the triangular somatoids were seldomly seen. The rectangular bodies and the fibrous-particulate background is still visible in heavy clumps. Fig. 5 shows a typical field.

c) *Kraut's method*

Sol. The particles were mostly well developed and colloidal. Very few were greater than 1 μ in size. There was very little, if any, background material but what there was, was not fibrous and was orienting into tiny platelets. In an unshadowed field, Fig. 6 these orienting groups are seen at the arrows. Some are hexagonal and others are vari-formed platelets. This is seen more strikingly in shadowed fields, Figs. 7 and 8. In these

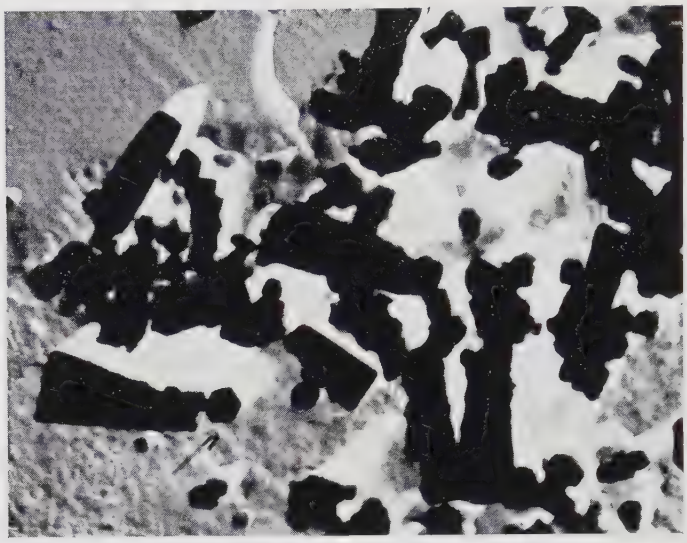


Figure 3. C-gamma sol by Willstaetter's 1st method, 324 days old. Cr shadowed, arctan 0.84, × 15,000

Figure 4. C-gamma gel by Willstaetter's 1st method, 83 days old. Cr shadowed, arctan 0.3, × 15,000

fields the arrows indicate many places where tiny particles were orienting into platelets. These particles were about 80 A.U. in diameter, shadow cast; their true dimension would be somewhat less. The platelet circled in Fig. 7 and enlarged in Fig. 9 was also 40 to 80 A.U. high, 2000 A.U. long and 1200 A.U. wide. Apparently these tiny platelet crystals were formed directly by an orientation of the tiny particles of the background gel. The observed structure was not a function of the shadow casting since it was chiefly visible within the shadows and is observable (but less easily) in unshadowed fields, satisfactory reproduction of which is prevented here by contrast difficulties. The tendency for particulates of a background material to orient into a recognizable crystalline geometry has been observed by one of us for other materials, notably for tungsten trioxide colloidal crystals, (19). A few hour-glass particles were visible in this sample and there were many rectangular platelets of a variety of thicknesses. The thinnest platelets were often hexagonal.

Gel. This material was identical in every way with the sol.

d) *Modified Kraut's method*

Sol. The hexagonal and rectangular platelets were again the predominant forms with square outlines in greater abundance than long rods but the particles were well developed and no orientation of the background was observed. No hour-glass particles were seen. The particle size was much smaller, Fig. 10.

Gel. The aspect of this gel was the same as that of the sol except for a slightly greater frequency of rectangular, rod-like particles, Fig. 11. There were some triangular shaped somatoids whose intrinsic platelet nature was evidenced by their serrated outline. In the enlargement in Fig. 11 the distance between these peaks approaches less than 80 A.U.

e) *Fricke and Jockers' method*

This material had many "hour-glass" somatoids and many that were triangular. Both had serrated edges and appeared to have an intrinsic platelet structure; the plates perpendicular to the long axis of the somatoids. Fig. 12 shows some of the triangulants. In Fig. 13 is an hour-glass particle. The shadow shows the particle to have the nature of a double cone, the common vertex not being in the plane of the supporting Formvar film as shown at the arrow. Possibly due to their larger size, these particles melted more easily and changed under intense electron bombardment (17). The frequent occurrence of the cones and double cones distinguished this sample from all the others.

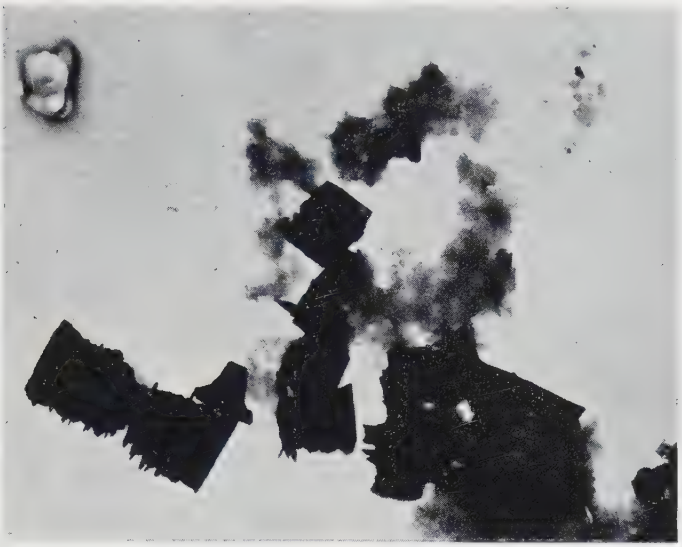


Figure 5. C-gamma gel by Willstaetter's 2nd method, 116 days old, × 15,000

Discussion

a) The general conclusion from the x-ray diffraction analysis of the C-gamma gels and sols prepared by the different methods was that they were a variety of mixtures of Bayerite and Gibbsite. This observation confirmed the work of Feitknecht and Studer on four-and-a-half year old C-gamma samples prepared by the anodic dissolution of aluminium in sodium chloride solution and agreed with Milligan and McAtee's remarks that it is difficult to have pure Bayerite free from Gibbsite. Until the x-ray diffraction data of pure Bayerite is available, it is impossible to say that all samples are mixtures of Bayerite and Gibbsite, or that any one of them is pure Bayerite. Consequently it is not possible from x-ray data *alone* to make even a rough estimate of the actual percentages of Bayerite and Gibbsite. The situation is further complicated by Kraut's findings that artificial mixtures of Boehmite(C-beta) and almost pure Bayerite give only the x-ray pattern of Bayerite for percentages of Boehmite lower than 20 %, Boehmite lines being masked by Gibbsite. The latter fact may explain why the younger C-gammas by Willstaetter's methods give only the patterns of Bayerite and Gibbsite, while the electron microscope examination reveals in addition the very fine fibrillar material of the intermediate C-beta gel of Boehmite structure. It is more likely, however, from the electron microscopical observations that the C-beta fraction, while present, is of so small a particle size that it gives inordinant line broadening and bands without giving crystal reflections.

b) The x-ray diffraction patterns of the sol and gel preparations by the same methods showed that the shapes and the sizes of the particles as well as their relative percentages were practically identical. Therefore, the peptization of the gel to form the sol appears to be a process in which there is little or no selection of shape or crystalline structure, provided always the size of the particles of the gel are in the colloidal range.

c) The aspect of the C-gamma gels in the electron microscope was quite different from that of the C-alpha and C-beta gels, the greatest differences being (I) the size of particles which is greater in the C-gamma gel, (II) the absence of the spherical particles in the C-alpha, and (III) the particulate-fibrillar nature of the C-beta. The tiny particulates found in the C-gamma gels and sol by Willstaetter's methods are probably C-beta gel not yet transformed. It would seem that this particulate-fibrillar material is responsible for the macroscopical gel-like aspect of C-beta preparations, due to the ability of such a material to form a network structure possessing some rigidity (20). In those C-gamma preparations where there is no, or very little such material and mostly triangular, or hour-glass somatoids and rectangular rod and hexagonal particles of

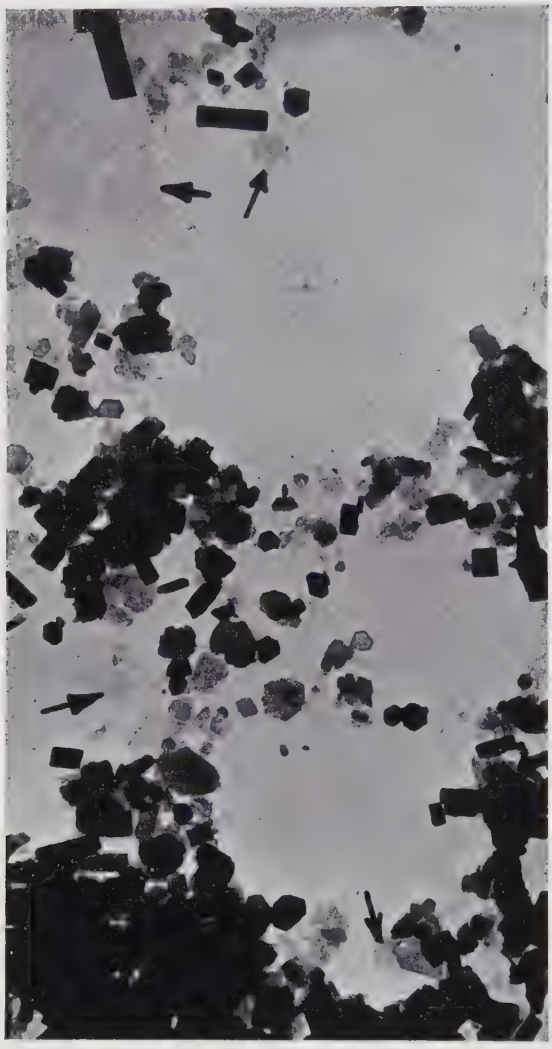


Figure 6. Sol of C-gamma by Kraut's method, × 25,000

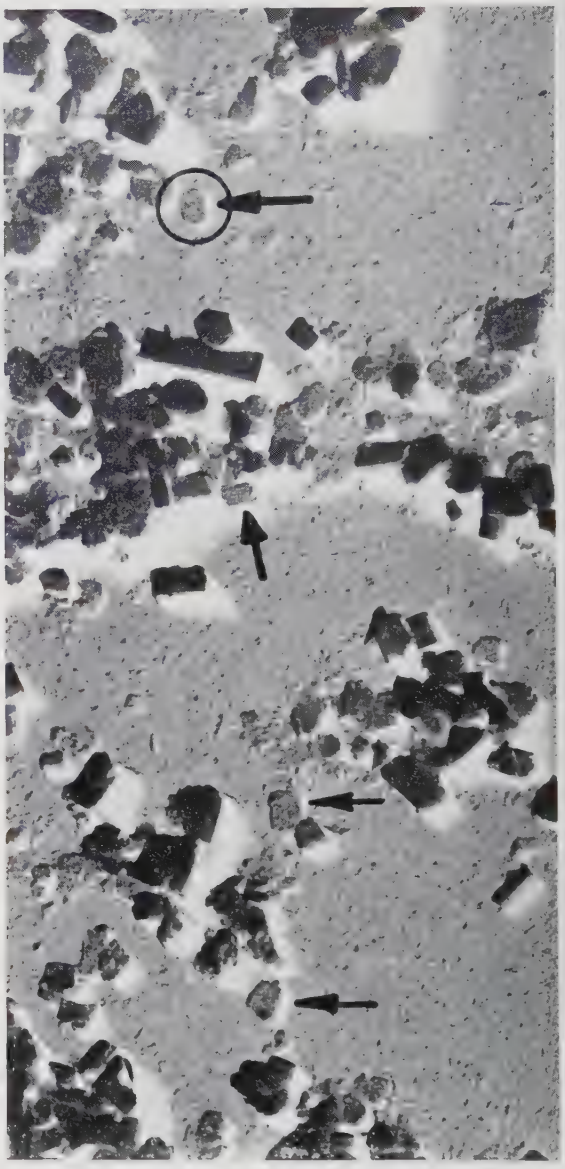


Figure 7. Sol of C-gamma by Kraut's method. Cr shadowed at arctan 0.5, × 25,000

larger size, the gel-like aspect is lost. Macroscopically there is instead a white precipitate to which the names gel or gelatinous precipitate are not suited. Therefore, in this case the macroscopical difference between C-beta and C-gamma is due to differences in size and shape (and probably hydration) of the constituent particles.

d) The general conclusions from the samples prepared by Willstaetter's first method is that here there is a major tendency to form triangular somatoids and a lesser tendency to form hexagonal and rectangular rod particles; very few hour-glass particles are formed. All these shapes of somatoids have been described by Kohlschuetter with the optical microscope and were also described by Feitknecht and Studer in C-gamma samples made by anodic dissolution of aluminium. Particulate fibrillar material, absent in the older sample, was found in the younger sample. In the latter the hexagonal particles were observed in a reasonable amount. Feitknecht and Studer suggested that the rectangular rod particles were prisms of hexagonal cross section, lieing on the supporting film in the position of greatest stability or lowest potential energy. According to this view, the hexagonal par-

Figure 8. Sol of C-gamma by Kraut's method. Cr shadowed at arctan 0.5, × 25,000

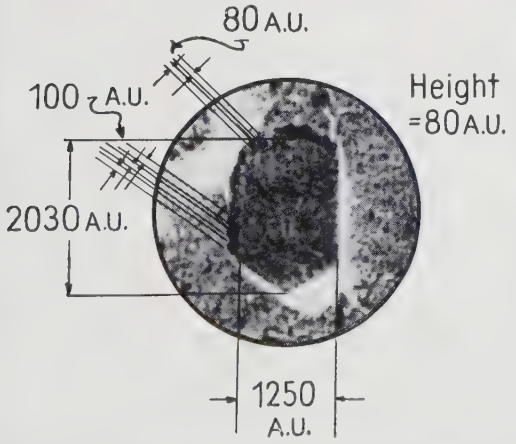


Figure 9. An area from Fig. 7 showing details and measurements on a single hexagonal particle, × 100,000.

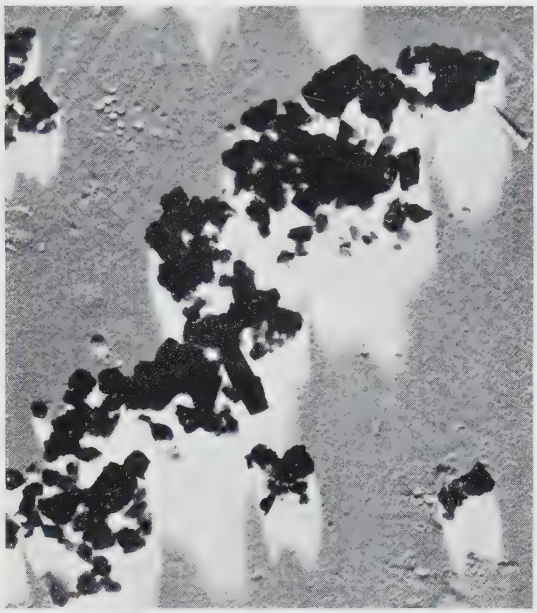


Figure 10. Sol of C-gamma by modified Krauts' method. Cr shadowed, arctan 0.3, × 15,000

Figure 11. Gel of C-gamma by modified Kraut's method. Cr shadowed, arctan 0.3, × 15,000

ticles, platelets, and the rectangular rods would all be hexagonal prisms of different height, composed of monoclinic pseudo-hexagonal Gibbsite. It may be theorized that the hexagonal prisms are formed at the expense of the fibrillar C-beta gels, since

Figure 12. Bayerite by Fricke and Jockers' method. Cr shadowed arctan 0.6, × 15,000

Figure 13. Bayerite by Fricke and Jockers' method. Cr shadowed, arctan 0.6, × 15,000

as the amount of the latter decreased the frequency of the former increased in the same way as the triangular somatoids (11). With some modification this agrees with Kohlschuetter's views that at some point of the aging process, the fibrillar C-beta, which first formed the triangular and horn-shaped somatoids, begins also to produce simultaneously the hexagonal prisms of Gibbsite. If it is assumed that the hexagonal prisms are pure Gibbsite and the triangular and horn-shaped somatoids are pure Bayerite (an hypothesis which our experimental data shows to be reasonable), this two-directional transformation of the fibrillar C-beta explains why in the aging of aluminium hydroxide gels a mixture of Bayerite and Gibbsite is always formed. If the same hypothesis is used, a qualitative estimate of the relative amounts of Bayerite and Gibbsite might be attempted from the x-ray diffraction and electron microscope data.

e) The difference between the Willstaetter's first and second methods seems to be in the rate of aging to produce C-gamma: in the second the aging starts from the C-alpha gel, while in the first it starts from C-beta gel which is for some time in contact with an alkaline solution. The x-ray diffraction and morphology of the samples is the same for both after complete transformation into C-gamma, but in the intermediate stages can present differences. In the samples by the first method after 83 days, only a small amount of fibrillar C-beta existed while in the second method after 116 days a greater amount of it was still present. In both methods, the C-gamma samples were made up of a large number of triangular somatoids and a smaller percentage of hexagonal prisms and very few hour-glass particles. Therefore, they were composed more of Bayerite than Gibbsite.

f) The x-ray diffraction patterns of the samples prepared by Kraut's method have shown the absence of the strongest line of Bayerite, suggesting that the percentage of Bayerite may be diminished in samples from Kraut's method. This has been confirmed by the electron microscope examination, which has shown that the number of hexagonal prisms of Gibbsite is many times larger than the number of triangular somatoids of Bayerite. Kraut's samples are quite different in this regard from the preparations by Willstaetter's methods, having an appearence very similar to electron micrographs of aluminium oxide trihydrate (14). Kraut has shown that his

C-gamma gels possess the same adsorptive power for enzymes as the gels by Willstaetter's methods. Due to the irregular geometry of the somatoids, it is difficult to make any comparative estimate of surface area from the electron micrographs. From Kraut's results, it seems that the different amounts of crystalline components in Willstaetter's and Kraut's methods have no detectable influence on their adsorptive power towards proteins.

When a greater amount of ammonium hydroxide solution was used, no difference in the x-ray diffraction patterns nor in the size or general morphology of the constituent particles was found. The particles are neither so well developed nor as perfectly formed geometrically as with Kraut's method. The relative percentages of triangular somatoids and hexagonal prisms is the same as in the Kraut's method.

g) Bayerite prepared by Fricke and Jockers' method has been studied by Eberspaecher, who has shown it to be composed of particles of roughly triangular shape. Our observations confirm these findings and have shown that these particles have the same shape as the somatoids observed in the C-gamma preparations, being generally larger than they. The increased frequency of hour-glass somatoids, (much greater than the number of triangular somatoids or the number of horn-shaped particles found in the C-gamma samples) has not been referred to before. It is not immediately evident why so large a number of hour-glass somatoids are formed by the hydrolysis of amalgamated aluminium.

Another interesting observation (11) is that by hydrolysis of amalgamated aluminium in boiling water aluminium oxide monohydrate, Boehmite, is produced. This has a completely different morphology of only spherical particles and plates; no triangular somatoids are observed.

From the point of view of homogeneity of shape, Fricke and Jockers' method produces almost nothing but triangular somatoids, the horn-shaped ones being formed by two triangular somatoids joined at the apex. Other particle shapes besides the triangular somatoids are observed in the Bayerite preparation, but by their outline they seem to be incompletely developed triangular somatoids. Therefore, compared with other methods, Fricke and Jockers' method produces the largest percentage of triangular somatoids, no hexagonal prisms, and therefore, Bayerite with the smallest amount of Gibbsite. By hydrolysis of amalgamated aluminium or by the use of these particles as crystallization nuclei perhaps crystals of sufficiently large size could be produced for the accurate determination of the lattice constants of Bayerite.

h) Some of the hexagonal platelets and larger groups of ill defined geometry in the sol by Kraut's method presented a very fine particulate structure of arrays of single particles 40 to 80 A.U. in diameter. This was a structure laid down before the shadow casting for electron microscopy and therefore, is not a pseudostructure (17) nor a function of the shadowing process. It is our opinion that these units, observable in the electron microscope are probably mosaic units of the first-forming Gibbsite crystals (21). The very small thickness (minimum 80 A.U.) of the hexagonal prism in these preparations make the mosaic structure observable. Gibbsite crystallizes in the monoclinic system with the unit cell: $a_0 = 8.62$ A.U., $b_0 = 5.06$ A.U., $c_0 = 9.70$ A.U., beta = 94°34' (23). Therefore, these mosaic units which are 40 to 80 A.U. in diameter will contain approximately 25 to 200 unit cells.

i) The triangular somatoids had the same aspect in all C-gamma preparations, with jagged outlines and peaks about 40 A.U. apart suggestive of a platelet structure. The shadows cast by them indicated a roughly conical or pyramidal shape. They lay on the supporting film on their sides in the position of lowest potential energy and never on their base. This made it impossible to decide definitely whether they were conical or pyramidal, but from the shadowing a conical shape was more probable. An irregular outline suggested a platelet structure for the hour-glass somatoids. The conical or pyramidal particle may be formed by the deposition of successive layers of decreasing area from the vertex to the base, in a manner similar to the layer growth from solution observed by Bunn and Emmet with light microscopy (22) of sodium chloride and other salts. The thickness of the layers responsible for the platelet structure is of the same order of magnitude as the mosaic units of the Gibbsite hexagonal platelets. There is consistency too, in the calculated thickness of 80 A.U. for the thinnest, hexagonal platelets as in Fig. 9. The growth of the triangular somatoids is made at the expense

of the C-beta gel in Willstaetter's and Kraut's method but in the case of Bayerite from hydrolysis of amalgamated aluminum at room temperature the mechanism of growth is not understood. There is a strong possibility that in some cases the hour-glass particles break to produce two triangulants and there is evidence that the hour-glass particles grow from a common center by simultaneous growth toward both extremes.

Summary

Gels and sols of aluminum oxide trihydrate were prepared by five different methods and studied by x-ray diffraction and electron microscopy. The x-ray diffraction analysis has shown that all methods produce mixtures of Gibbsite and Bayerite, the relative proportions of each varying from method to method. A sol and gel prepared by the same method present identical x-ray diffraction patterns and their morphologies are similar in the electron microscope. Two main particle shapes were observed: hexagonal prisms and triangular somatoids. There is experimental evidence which indicates that the former are Gibbsite and the latter, Bayerite. On this basis Willstaetter's methods seem to produce more Bayerite than Gibbsite. The reverse was true for Kraut's method, while in Fricke and Jockers' method, almost pure Bayerite was produced. A platelet structure is proposed for the triangular somatoids.

Bibliography

1) Willstaetter, R., Untersuchungen über Enzyme, p. 141 et seq., (Berlin 1928).
2) Fricke, R. and Meyring, K., Z. anorg. allg. Chem. **214**, 269 (1933).
3) Milligan, W. O., J. Phys. Coll. Chem. **55**, 497 (1951).
4) Milligan, W. O. and J. L. McAtee, Problems of Clay and Laterite Genesis Symposium, p. 94, (1952).
5) Weiser, H. B., The Hydrous Oxides and Hydroxides, p. 2 and seq., (New York 1935).
6) Weiser, H. B. and W. O. Milligan, Advances in Colloid Science **1**, 227 (New York 1942).
7) Kraut, H., E. Flacke, W. Schmidt and H. Volmer, Ber. **75**, 1357 (1940).
8) Kohlschuetter, V., W. Beutler, L. Sprenger and M. Berlin, Helv. Chem. Acta **14**, 3, 305, 331 (1931).
9) Fricke, R. and K. Jockers, Z. Naturforschg. **2**, 244 (1947).
10) Glemser, O., FIAT Review of German Science **24**, 42 (Wiesbaden 1948).
11) Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire and H. L. Souza Santos, Kolloid-Z. **133**, 101 (1953); **135**, 56 (1954).
12) Feitknecht, W. and H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
13) Eberspaecher, O., Z. wissensch. Mikrosk. **60**, 393 (1952).
14) Frary, F. C., End. Eng. Chem. **38**, 129 (1946).
15) Beu, K. E. and Claassen, H. H. Rev. Sci. Inst. **19**, 179 (1948).
16) Beu, K. E., Rev. Sci. Inst. **22**, 62 (1951).
17) Watson, J. H. L., J. App. Phys. **19**, 713 (1948).
18) Kohlschuetter, V., Trans. Faraday Soc. **31**, 1181 (1935).
19) Watson, J. H. L., unpublished research.
20) Weiser, H. B., Colloid Chemistry, p. 4 (New York 1939).
21) Desch, C. H., Chemistry of Solids, p. 77 (1934); Guinier, A., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, p. 402 (New York 1952).
22) Bunn, C. W. and H. Emmet, Discuss. Faraday Soc. **5**, 119 (1949).
23) Wyckoff, R. W. G., The Structure of Crystals (New York 1935).

Du Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S. à Bellevue (France)

Techniques de diffraction de rayons X appropriées a l'étude des fibres organiques

Par Ch. Legrand, Docteur des Sciences

Avec 14 figures

(Eingegangen am 24. August 1954)

On sait, depuis les recherches désormais classiques, de Polanyi et de ceux qui ont travaillé dans le même voie, comment la diffraction des rayons X peut renseigner sur la structure des fibres organiques.

L'énorme développement de l'industrie des hauts polymères entraîne la nécessité d'obtenir des informations variées sur ces édifices macromoléculaires; aussi les diagrammes doivent-ils autoriser des déductions claires et précises.

Dans le cas des fibres organiques, on se trouve en présence de substances qui ne présentent qu'un ordre relatif. Plusieurs causes coopèrent à cette cristallisation défectueuse; les principales proviennent de la répartition statistique des paramètres autour de valeurs moyennes, du désordre plus ou moins orienté des chaînes et de la petitesse des domaines ordonnés.

La diffraction des rayons X a été largement mise à contribution dans le cas des fibres textiles, mais un grand nombre de travaux qui utilisent cette technique ne manifestent pas un souci suffisant de la rigueur expérimentale. Or, pour attribuer à la substance telle caractéristique du cliché, il faut utiliser des techniques aussi bien définies que possible; les exigences expérimentales sont d'autant plus grandes

que les substances fournissent de mauvais diagrammes.

Il faut aussi considérer la diversité des informations demandées aux diagrammes de fibres; on désire évaluer, soit des variations de maille, soit des variations d'intensité des interférences, ou bien estimer les orientations relatives de divers plans cristallographiques; les phénomènes de diffusion peuvent aussi être utilisés pour renseigner sur la texture des fibres. On sera donc amené à employer non pas une seule technique, mais plusieurs techniques appropriées chacune au but poursuivi.

Nous nous proposons de décrire un certain nombre de chambres de diffraction qui ont été conçues et réalisées au Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S. que dirige le Professeur J. J. Trillat.

Les données du problème expérimental

L'obtention de diagrammes corrects dépend d'un certain nombre de facteurs dont les principaux concernent:

1) La composition du rayonnement X employé.
2) La géométrie des faisceaux de rayons X diffractés.
3) Les diffusions parasites.
4) L'exacte définition de l'état de l'échantillon.

1) Le rayonnement employé

On sait qu'il est nécessaire d'employer un rayonnement monochromatique; mais souvent cette expression désigne, en fait, un rayonnement simplement filtré. Or, si l'on élimine, ainsi, la composante $K\beta$ et une certaine proportion du fond continu de courte longueur d'onde, il subsiste, auprès de la radiation $K\alpha$ utilisée et vers les plus grandes longueurs d'onde, une partie du rayonnement blanc. Ces radiations parasites causent, par exemple, sur des diagrammes de cristal tournant des traînées diffuses. Dans le cas des fibres, les raies habituelles sont remplacées par des taches et la recherche de la distribution des intensités est un problème important dont la solution peut être faussée par l'emploi d'un rayonnement insuffisamment monochromatique. Aussi avons nous employé pour certains travaux, un rayonnement X monochromatique obtenu par réflexion sur cristal courbé. A. Guinier (1939)[1]) a étudié complètement ce problème technique et il a suffi d'adapter sa méthode à l'examen des fibres.

[1]) Guinier A., Ann. de Phys. **12**, 161 (1939).

2) La géométrie des faisceaux de rayons X diffractés

La structure des taches de diffraction dépend aussi des facteurs géométriques qui définissent la marche du faisceau de rayons X diffractés. Ainsi, un collimateur trop divergent fournit des raies élargies; leur profil est alors déterminé par les conditions expérimentales plutôt que par des caractéristiques de texture des fibres et il ne peut être utilisé pour une analyse exacte de cette structure. La méthode de focalisation préconisée par A. Guinier fournit précisément des raies très fines, lorsque la substance est bien cristallisée. Il sera alors possible d'attribuer à la structure des taches de diffraction ainsi obtenues, une signification plus précise.

3) Le diffusions parasites

Les fibres organiques ne fournissent pas de diffusions parasites en dehors de celle qui est due à l'effet Compton et les corrections qui tiennent compte de ce dernier sont faibles. Les diffusions observées sont donc, presque totalement, des *diffusions vraies* qui dépendent de détails de structure sur lesquels elles peuvent renseigner. Il est donc nécessaire d'éliminer une cause d'erreur importante: la diffusion par l'air au voisinage du faisceau central.

La pureté des clichés est beaucoup augmentée si l'on opère dans le vide. Aussi, les chambres que nous décrirons satisfont-elles à cette exigence.

4) L'état de l'échantillon

Il est souvent intéressant d'exécuter les diagrammes de rayons X non seulement sur les fibres à étudier, mais aussi sur les produits de transformation qu'elles peuvent donner après certains traitements physiques ou chimiques. Lorsque ces produits sont stables, aucun problème ne se pose; mais lorsque des conditions spéciales doivent être remplies pour assurer la conservation de la substance (température, humidité etc.), il est bon de prévoir des dispositifs qui permettent de garder l'échantillon à l'abri des actions extérieures pendant la prise des clichés.

Ces idées directrices ont inspiré la construction des chambres à diffraction qui vont être décrites.

Chambre à diffraction pour rayonnement monochromatique focalisé

La fig. 1 rappelle le montage relatif à la méthode de Guinier; l'échantillon et le film se trouvent sur la circonférence de fo-

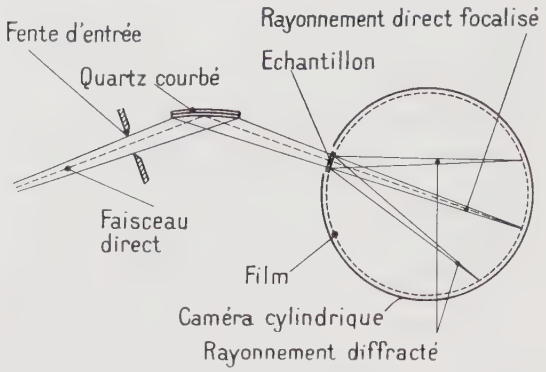


Fig. 1. Chambre D. S. en position de focalisation (A. Guinier)

calisation; on voit que les rayons diffractés correspondant à des valeurs de $2\,\theta < 50°$ sont facilement enregistrés. Pour travailler à de plus grands angles, il faudrait placer la chambre dans une position dissymétrique par rapport au faisceau primaire. Dans le cas des fibres organiques, l'intensité des taches de diffraction diminue vite quand l'angle θ augmente, et la disposition symétrique indiquée par la figure semble donc préférable.

Une remarque importante doit être faite: sur les diagrammes obtenus de cette façon, la focalisation ne s'observe que dans le plan équatorial qui est le plan normal à la lame de quartz et passant par le foyer du tube. En effet, le faisceau monochromatique ne possède pas la symétrie cylindrique; c'est un ensemble de rayons s'appuyant sur la petite droite focale normale au plan équatorial et dont la hauteur est déterminée par celle de la fente de sortie. Aussi, chaque anneau de diffraction montre une largeur minimum dans le plan équatorial et s'épaissit de part et d'autre de ce plan; cet effet, sans importance pour les diagrammes de poudres, est préjudiciable pour les diagrammes de fibre, car le même pouvoir résolutif ne sera pas obtenu pour toutes les lignes de couche. La résolution sera améliorée, mais le temps de pose augmenté, si l'on diminue la hauteur du faisceau; un compromis doit être trouvé: une résolution satisfaisante peut-être obtenue avec un temps de pose acceptable. Pour en juger, l'observation de raies fines fournies par une substance témoin comme de la poudre d'aluminium ou de quartz, suffit généralement.

D'autre part, les interférences à étudier peuvent être amenées au voisinage du plan équatorial, grâce à la rotation des fibres dans leur plan.

La chambre à vide dont la coupe est fournie par la fig. 2 consiste en un cylindre d'acier alésé intérieurement (I) ouvert à sa partie supérieure. Le couvercle (2) assure l'étanchéité grâce au joint torique et aux vis moletées (8). Un cône en acier inoxydable (3) constitue l'espace-laboratoire où se trouve l'échantillon. A la partie inférieure est fixée la canalisation de pompage (4). A l'opposé du cône et sur le même diamètre de la chambre est percé un orifice circulaire (5) qui contient le puits (6) destiné au faisceau primaire et qui est utile au réglage de la position de la chambre; un disque d'acier (7) assure l'étanchéité.

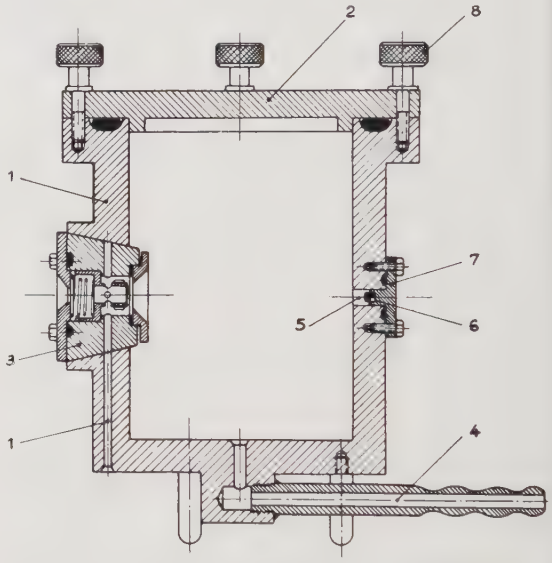


Fig. 2. Coupe de la chambre à focalisation

La chambre est supportée par trois pieds disposés à 120° qui prennent appui sur un disque nanti des repères «trait point, plan» de sorte que le réglage de la chambre une fois opéré sa remise en place peut être effectuée fidèlement. Le film est maintenu au fond de la chambre dans une encoche convenable et à la partie supérieure par un segment de bronze. Le diamètre intérieur de la chambre, 69 m/m correspond à un diamètre effectif de 68,76 m/m si l'on tient compte de la position de la fibre moyenne du film (Rose 1948)[2]; ce diamètre correspond à une circonférence de 216 m/m soit 0,02 m/m par minute pour les angles $2\,\theta$.

Le cône rôdé est représenté sur la fig. 3. En acier inoxydable (1) il comporte un support d'échantillon (2) dont la butée contre l'épaulement (4) est assurée par un ressort (3). Un logement (5) est prévu dans la pièce (2) pour y

[2]) Rose, A. J., Thèse, (Paris 1948), p. 45.

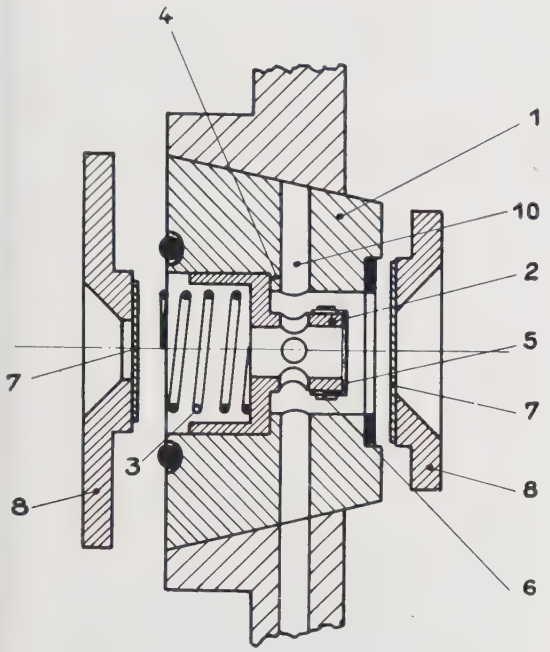


Fig. 3. Vue du cône «espace-laboratoire»

placer les fibres maintenues tendues par une bague fendue (6). Ce dispositif assure la fidélité de la position de l'échantillon par rapport au cône rôdé; le plan de l'échantillon coïncide exactement avec la circonférence de focalisation. Le cône est fermé par les fenêtres de Beryllium (7) maintenues par des joints toriques et les anneaux d'acier (8). Un ergot empêche la pièce (2) de tourner par rapport au cône; des repères extérieurs permettant si l'on tourne le cône, de disposer les fibres verticalement, ou horizontalement; en outre, le cône est percé de deux canaux (10) disposés à angle droit comme dans une clé de robinet; les orifices du canal horizontal communiquent avec des tuyères fixées au corps de la chambre. Ces tuyères d'acier inoxydable assurent l'amenée et l'évacuation des gaz susceptibles d'agir sur les fibres.

Lorsqu'un traitement chimique des fibres pendant la prise du diagramme est inutile, la fenêtre intérieure n'est pas nécessaire: l'échantillon se trouve aussi dans le vide; les tuyères sont alors remplacées par des disques d'acier.

Pour obtenir des diagrammes à une température différente de la température ambiante, on substitue au cône d'acier un cône tourné dans une matière convenable (Nylon, Tèflon) qui assure l'isolement thermique et une circulation d'eau dans la paroi de la chambre, au voisinage du cône, réalise un écran thermique parfait; les graisses à silicones employées pour le cône rôdé assurent l'étanchéité jusqu'à 120° C.

Dans des modèles plus récents de cette chambre, le cône rôdé a été remplacé par un porte échantillon séparé du corps de la chambre par une plaque isolante (Tèflon); des joints toriques assurent l'étanchéité.

Une vue de l'ensemble du montage est fournie par le fig. 4.

Un exemple des clichés que ces chambres peuvent fournir est donné par la fig. 5 qui reproduit un diagramme de ramie où la focalisation a lieu pour les interférences méridiennes.

L'intérêt du dispositif décrit est de permettre l'exécution de diagrammes très clairs avec la possibilité de faire subir à l'échantillon, *in situ*, les actions chimiques les plus variées.

La chambre qui vient d'être décrite exige un montage spécial: lame de quartz courbée pour produire le rayonnement monochro-

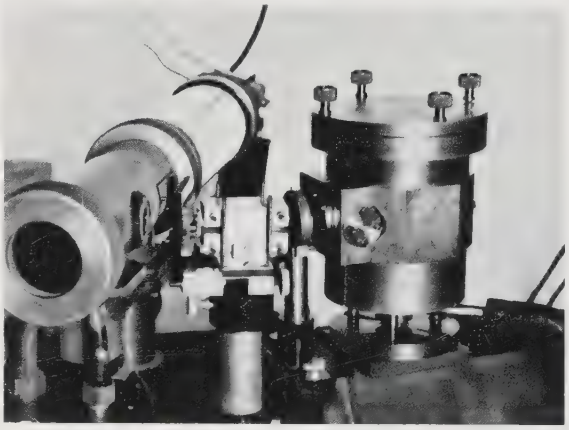


Fig. 4. Vue de l'ensemble du montage pour l'emploi du rayonnement strictement monochromatique

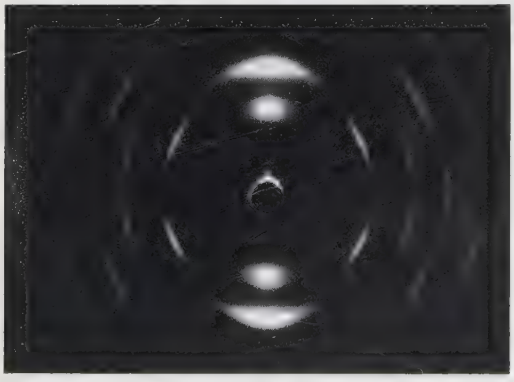


Fig. 5. Diagramme de ramie (Cu K_α monochromatisé) Interférences (oko).

matique, tube démontable à foyer fin et brillant. Cette technique trouve sa place dans des laboratoires de recherches spécialisés où elle peut être mise en oeuvre par un personnel compétent. D'autre part, elle fournit des indications précises sur la maille, la localisation des traînées de diffusion etc., mais elle est peu adaptée à des études générales d'orientations pour lesquelles la technique du film plan semble préférable.

Il a donc paru nécessaire de construire une chambre à film plan convenant aux recherches à caractère industriel; d'un emploi plus simple elle peut être confiée aux soins d'un aide de laboratoire non spécialisé et elle peut s'adapter devant une installation de type standard à tube scellé.

Chambre plane

Cette chambre a été construite de façon à satisfaire aux exigences suivantes:

1) emploi du vide,
2) mise en place facile et fidèle de l'échantillon,
3) distance échantillon-film bien déterminée,
4) possibilité d'enregistrer le diagramme près du centre.

La fig. 6 fournit une vue générale de la chambre formée d'un corps cylindrique (I) fermé aux deux extrémités par deux flasques (2) et (3) fixées par des joints toriques et des vis de fixation.

La flasque (2) porte le collimateur (4) et le capot (5) qui recouvre un petit moteur destiné à faire tourner l'échantillon. Le collimateur d'ouverture 0,5 mm est obturé par une mince feuille de nickel qui assure en même temps la filtration du rayonnement de l'anode de cuivre. Pour employer d'autres rayonnements (Fe, Co etc.) il suffit de changer ce petit disque mince, opération très facile car tous ces organes sont ajustés au moyen de joints toriques.

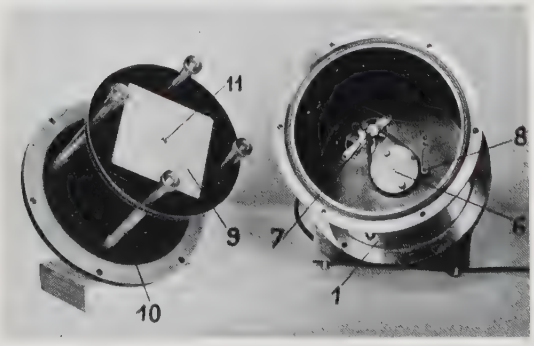


Fig. 6. Chambre plane à vide (vue générale)

La fig. 7 représente la chambre démontée: sur la vue de droite on remarque le porte-échantillon (6) et le train d'engrenage (7) qui lui communique le mouvement du moteur. Ce porte-échantillon comporte une partie ajustée à la chambre, axée sur le collimateur autour duquel elle tourne par l'intermédiaire d'un roulement à billes. Un disque de laiton, qui est le porte-échantillon proprement dit, se fixe par deux vis sur la précédente pièce; il porte une rainure diamétrale large de 1 mm et profonde de 0,3 mm, logement des fibres à étudier. Celles-ci peuvent donc être placées bien parallélement, l'opération s'effectuant hors de la chambre, sous une loupe binoculaire

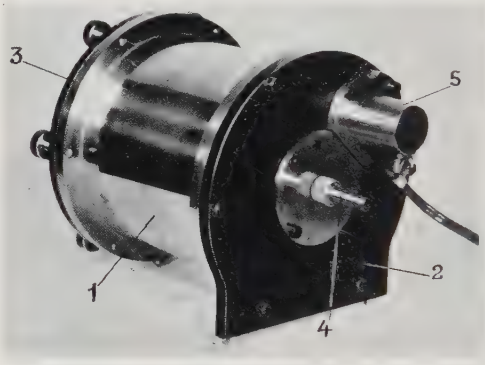


Fig. 7. Chambre plane à vide (ouverte)

par exemple. Au centre des deux pièces, le passage du rayonnement primaire a lieu par des trous de 2 mm de diamètre. Un cliquet à excentrique (8) permet d'immobiliser le support d'échantillons dans la position désirée repérée par rapport au film ou bien de lui laisser la possibilité de tourner.

A gauche de la figure (5) on voit la flasque (3) qui supporte le châssis du film (9). Quatre tiges permettent, grâce à des jeux de cales d'épaisseur variable (10) de placer ce châssis parallélement au plan de la flasque et à une distance déterminée; la flasque (3) venant exactement au contact du corps de la chambre, la distance du film à l'échantillon peut être connue très exactement; elle peut varier de 5 en 5 mm depuis 15 mm jusqu'à 120 mm. Le châssis porte en son centre un puits très petit (II) (diamètre extérieur 4,5 mm) dont les dimensions ont été calculées en fonction de celles du collimateur et de tache focale des tubes à rayons X. Avec le rayonnement Fe K_α, et en se plaçant à la distance maximum il est possible d'enregistrer des interférences

correspondant à des distances réticulaires de l'ordre de 60 Å. Dans l'axe de la flasque (3) un trou porte un écran fluorescent qui sert au réglage de la position de la chambre devant le tube à rayons X. Cette flasque porte également l'ajutage de vide (non visible sur la figure).

Depuis la réalisation de cette chambre, diverses simplifications ou modifications ont été étudiées. Il apparaît plus commode de remplacer le moteur par un axe qui passe à travers la flasque au moyen d'un joint convenable; n'importe quel moteur extérieur peut être employé à la rotation de l'échantillon.

Un obturateur de plomb semi-circulaire sera adapté devant le film afin d'en découvrir à volonté, depuis l'extérieur, l'une ou l'autre moitié. Un autre obturateur, formé de deux secteurs opposés, sera fixé sur le porte-échantillon; il formera un écran, proche du film, qui éliminera certaines interférences (comme 021) dans le cas de la cellulose qui lors de la rotation des fibres se superposent aux interférences étudiées (101 et 002 par exemple). Enfin, le porte-échantillon sera orientable autour d'un axe normal à la direction des fibres, de façon à focaliser certaines interférences méridiennes.

Exemple d'application

La rotation de l'échantillon peut paraître sans intérêt dans le cas des fibres qui précisément fournissent un diagramme de taches dont la répartition offre plus de renseignements que les anneaux de Debye et Scherrer. En fait, cette technique permet une estimation de l'orientation dont le principe est assez différent de celui qui préside aux estimations habituelles. Ordinairement, on utilise la relation qui existe entre la répartition vraie des cristallites par rapport à l'axe de fibre et l'angle formé par les directions qui partant du centre du cliché délimitent les arcs d'interférences. On sait que cette détermination angulaire est très imprécise si l'on ne recourt pas à une série d'enregistrements microphotométriques radiaux effectués le long des arcs. Nous appuyant sur des considérations théoriques que nous ne pouvons développer ici, nous proposons de comparer l'intensité maximum diffractée pour une interférence donnée, intensité mesurée généralement sur l'équateur soit I_1, à l'intensité diffractée I_2 pour la même interférence lorsque la fibre est animée d'un mouvement de rotation; alors, un anneau Debye et Scherrer se substitue à l'arc limité d'interférence.

Le rapport I_2/I_1 tend vers 1 pour une fibre totalement désorientée et vers zéro pour une fibre très orientée qui donnerait une tache très réduite à l'équateur. Il importe évidemment que la courbe de répartition des intensités diffractées le long de l'interférence considérée comporte deux maxima pour 360° et non quatre; c'est d'ailleurs le cas général (Sisson 1935)[3]).

L'exemple suivant, tout schématique, illustre l'intérêt de la méthode. La fig. 8 représente deux courbes, I et II, de distribution des intensités diffractées le long d'un arc d'interférence, en fonction de l'angle α, l'origine étant prise sur l'équateur. Les droites en pointillé schématiseront d'avantage encore ces deux types de distribution des cristallites très différents. Une évaluation d'orientation selon les méthodes ordinaires ne ferait pas apparaître une grande différence entre les deux types de

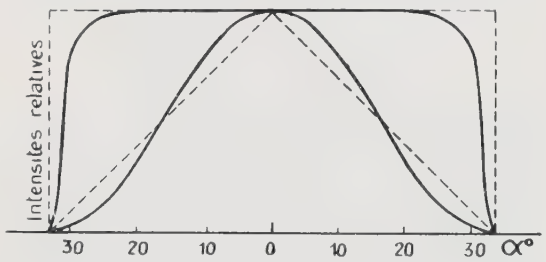


Fig. 8. Schéma de deux distributions d'intensité diffraction le long d'un arc d'interférence

fibres, alors qu'en procédant comme il vient d'être exposé, si I_1 présente la même valeur dans les deux cas, l'intensité I_2 sera le double pour la fibre II.

Expérimentalement, il suffit que les deux moitiés du cliché correspondent à la même irradiation ou à des irradiations présentant un rapport simple. Cette condition est facile à réaliser lorsqu'on dispose d'un générateur de rayons X stabilisé. Dans le cas contraire, il est nécessaire de placer derrière l'échantillon, dans le trou du porte-échantillons une substance témoin pulvérulente qui fournisse une raie dont l'intensité mesure l'irradiation. Comme on ne touche pas à l'échantillon pendant l'exécution des deux diagrammes qui sont enregistrés sur le même film, toute cause d'erreur est écartée. Il suffira de choisir un rapport simple entre les irradiations afin que l'intensité indiquée I_2 ne soit pas trop

[3]) Sisson, W. A., Ind. Ing. Chem. 27, 51 (1935).

inférieure à I_1 (condition de mesures microphotométriques précises). Pour calculer I_2 il faut évidemment tenir compte de ce rapport. A titre d'exemple, un diagramme à été reproduit, de fortisan, cellulose régénérée très orientée, fig. 9.

Remarque

Dans cette chambre plane, il n'est pas possible d'établir une atmosphère contrôlée à température déterminée; toutefois, nous avons réalisé une petite cellule adaptable au porte-échantillon et qui permet de garder des fibres gonflées dans l'agent gonflant. La fig. 10 montre la coupe de cette cellule faite en plexiglass. Le rayonnement primaire pénètre par le canal cylindrique A suffisamment long pour que la cellule s'ajuste directement sur un collimateur. Les fibres sont tenues en B et B' et leurs extrémités se trouvent dans les espaces C et C' où l'on peut déposer quelques gouttes du réactif qui doit agir sur les fibres. Deux fenêtres minces d'aluminium F et F' sont maintenues contre des joints plats en caoutchouc par des ressorts d'acier. L'obturation complète est enfin assurée par les deux bouchons rôdés D et D'.

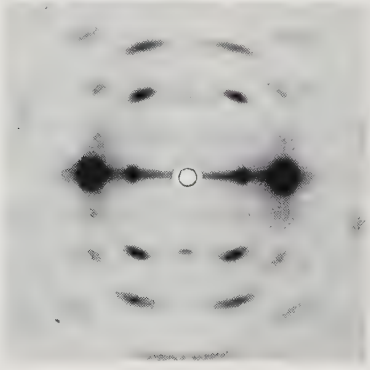


Fig. 9. Diagramme de «fortisan» (Cu K_α filtré) obtenu avec la chambre à vide, distance échantillon film $d = 45$ mm

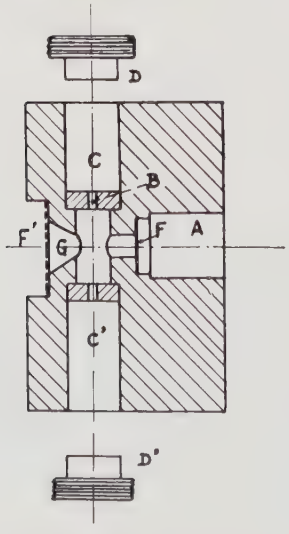


Fig. 10. Cellule de Plexiglass pour le maintien des fibres en atmosphère contrôlée

En utilisant cette cellule, il est donc possible d'enregistrer des diagrammes dans le vide tout en gardant les fibres dans le milieu désiré.

Chambre «coaxiale»

L'étude précise des orientations des cristallites dans les fibres exige la détermination expérimentale de la fonction $F(\alpha)$ pour un certain nombre d'interférences essentielles. Cette fonction représente la répartition de l'intensité diffractée le long de l'arc d'interférence en fonction de l'angle α mesuré à partir d'une origine donnée, choisie le plus souvent sur l'équateur. On peut construire une telle courbe en effectuant une série d'enregistrement microphotométriques radiaux selon des angles croissant par exemple de 2,5° en 2,5° (P. H. Hermans, 1941)[4]). Pour obtenir une courbe il faut donc un nombre élevé de ces enregistrements difficiles à ob tenir avec grande précision car le spot explorateur doit passer exactement par le centre du cliché et l'équateur est difficile à déterminer sans erreur. La microphotométrie circumférentielle fournirait d'un coup la répartition désirée mais le dispositif expérimental à utiliser serait assez complexe si l'on désirait étudier des interférences de rayons divers.

Il a donc semblé utile d'expérimenter une chambre qui fournisse la répartition des orientations, c'est-à-dire $F(\alpha)$ à partir d'enregistrements microphotométriques linéaires couramment réalisés.

Son principe consiste à disposer le film cylindrique coaxialement au rayonnement primaire. La fig. 11 représente la coupe de cette chambre. Au corps cylindrique (1) sont adaptées par des joints toriques deux flasques (2) et (3). La flasque (2) porte le collimateur (4) fermé à son extrémité par une mince feuille de nickel (5). Un manchon (6) serré par une bague (7) applique cette feuille sur un joint et assure l'étanchéité. Le collimateur porte à l'intérieur de la chambre le support d'échantillon (8); les fibres sont logées dans une rainure et main-

[4]) Hermans, P. H., O. Kratky, R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

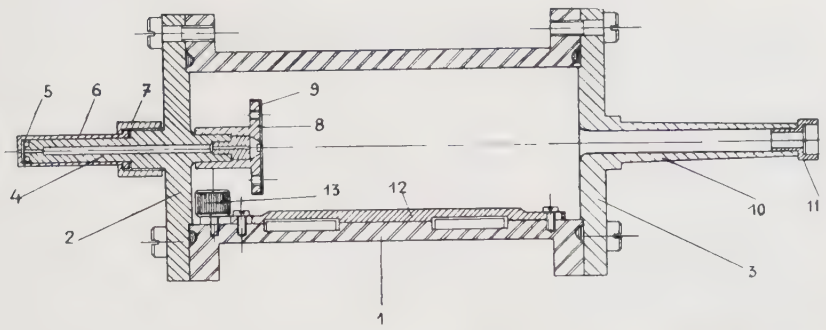


Fig. 11. Coupe de la chambre «coaxiale»

tenues par une couronne mince (9) qui s'emboîte élastiquement sur (8). La flasque (3) porte l'ajutage de vide (10) dans lequel peut s'ajuster le puits (II) avec son écran fluorescent utile au réglage de la position de la chambre.

Le maintient du film contre la paroi de la chambre est assez difficile car, dans le vide, les films émultionnés sur une seule face tendent à s'enrouler. Un double ressort longitudinal (12) peut être écarté de sa position de repos grâce à un excentrique commandé par la vis (13); le film est ainsi contraint à s'appliquer contre la paroi cylindrique. Les clichés présentent les particularités suivantes:

Les raies de diffraction apparaissent comme des droites parallèles de plus en plus sérrées du côté des grands angles de diffraction car leur distance varie comme r cotg 2 θ, si r désigne le rayon du cylindre; en utilisant une substance pulvérulente au lieu de fibres, il est facile de voir si le film est bien appliqué: les raies ne doivent présenter aucune distorsion. Dans le cas des fibres, les arcs observés sur les films plans sont remplacés par des taches allongées dont l'axe est, en principe, parallèle à la direction des raies de diffraction. Les lignes de couche sont des courbes d'allure elliptique.

Les fig. 12 et 13 reproduisent les clichés obtenus avec des fibres de ramie et de chanvre.

On voit que du côté des grands angles il est possible d'étudier de nombreuses taches de diffraction auxquelles on ne prête pas assez d'attention en général. Par contre, les taches correspondant à de grandes distances réticulaires (comme 101 pour la cellulose II) proviennent de rayons diffractés qui arrivent sur le film sous des angles faibles d'où un étalement de la tache. On peut augmenter la divergence de ces rayons diffractés en employant la radiation Cr K_α et il est alors possible

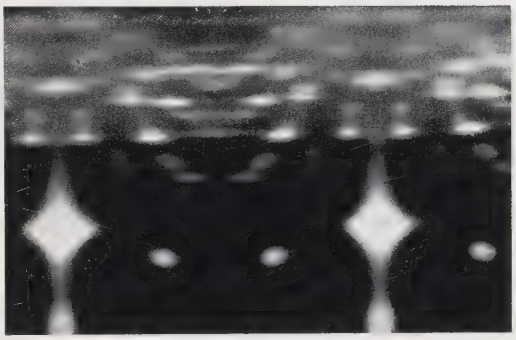


Fig. 12. Diagramme de ramie (chambre coaxiale) Cu K_α filtré

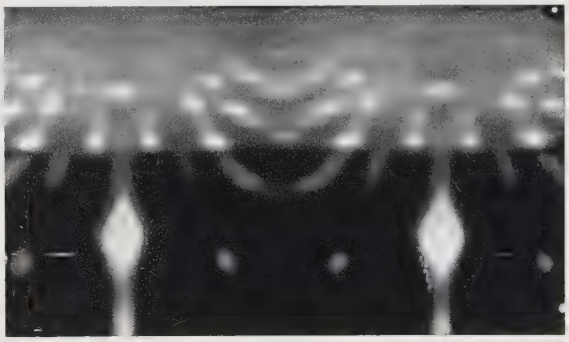


Fig. 13. Diagramme de chanvre (chambre coaxiale) Cu K_α filtré

d'enregistrer des taches de faibles indices. Une radiation de plus courte longueur d'onde permet au contraire, d'étaler la région des grands angles riche en taches. Un enregistrement linéaire fournit immédiatement la répartition de l'intensité diffractée le long d'un arc. A titre d'exemple, la fig. 14 reproduit une série d'enregistrements obtenus avec le microphotomètre Vassy le long d'une tache (002) d'un diagramme de ramie. Les courbes successives ont été obtenues en faisant traverser la tache par le spot explorateur toujours dans la même direction mais en déplaçant le cliché chaque fois, dans la direction perpendiculaire d'une quantité connue.

Fig. 14. Enregistrement du profil d'une tache (002): ramie pour des angles α croissants

Si la tache est bien symétrique par rapport à la direction 2 θ tous les maxima s'alignent sur une même verticale, c'est ce que l'on vérifie ici —. Il n'en est pas toujours ainsi: les clichés reproduits montrent que des taches connues (021) ne sont pas alignées comme la plupart des taches. Le chanvre montre ces taches dirigées selon les lignes de couche, alors que celles qui proviennent de la ramie sont beaucoup mieux alignées dans la direction générale normale à celle du faisceau incident. Cette constatation parfaitement nette sur ce genre de clichés est difficile à faire sur les diagrammes exécutés avec un film plan.

De même, il est visible sur les clichés qu'une notable intensité diffusée est localisée dans la région des grands angles; cette zone de diffusion est limitée nettement par l'interférence (040) et les taches correspondant à la même distance réticulaire, soit 2,57 Å. Cette diffusion est probablement liée à la présence dans cette région, d'un grand nombre de réflexions. Ces réflexions d'indices élevés sont reçues sur la partie du film la plus proche de l'échantillon; elles bénéficient donc d'une surexposition relative qui compense leur intensité généralement faible.

Il semble qu'avec cette chambre d'une construction et d'un emploi assez simple, on obtienne des diagrammes susceptibles de fournir des informations complémentaires de celles que donnent les autres techniques.

Conclusion

Nous avons décrit un matériel de diffraction pour les rayons X adapté à l'étude des fibres. Tenant compte de la diversité des informations à tirer des diagrammes nous avons conçu trois appareillages distincts qui se complètent.

L'une de ces chambres utilise le rayonnement monochromatique focalisé fourni par un cristal courbé; elle convient à des déterminations précises de variations de maille et de «cristallinité», car elle permet d'obtenir le profil des taches de diffraction aussi exactement que possible.

Les deux autres chambres, d'un emploi plus simple, comportent aussi les avantages que confère l'emploi du vide; elles sont destinées surtout à l'étude des orientations préférentielles que manifestent les domaines ordonnés dans les fibres. La chambre à film plan autorise également des mesures assez précises de mailles cristallines, car les distances échantillon-film sont déterminées très exactement et sont fidèlement retrouvées pour des poses successives.

La chambre «coaxiale» est destinée à l'examen détaillé des orientations sélectives propres aux différents plans cristallographiques. Elle peut fournir des informations dans le domaine des grands angles tandis que la chambre plane permet d'enregistrer des interférences correspondant à d'assez grandes distances réticulaires (50 à 60 Å).

Comme il est souvent difficile de rendre un matériel également apte à des fins multiples, nous avons préféré la solution qui consiste à mettre au point un matériel approprié dans chaque cas au problème proposé.

Résumé

Description d'un matériel de diffraction de rayons X adapté à l'étude des fibres. La chambre à focalisation permet d'obtenir des diagrammes précis avec un rayonnement X strictement monochromatique.

Elle est complétée par une chambre plane dans le vide correspondant aux exigences habituelles. Une chambre «coaxiale» permet une étude détaillée de la répartition des intensités le long des arcs d'interférence.

Zusammenfassung:

Es werden verschiedene Röntgenkameras, insbesondere für Faseruntersuchungen beschrieben und deren Leistungsfähigkeit an Hand von einigen Diagrammen gezeigt.

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn

Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme I.*)

Von O. Broens und F. H. Müller

Mit 45 Abbildungen

(Eingegangen am 20. August 1954)

A. Problemstellung

Die Debyesche Theorie der molekularen Dipole (1) erlaubt, Dielektrizitätskonstanten (2) und dielektrische Verluste organischer Substanzen im elektrischen Wechselfelde mit der Molekularstruktur in Zusammenhang zu bringen. Die Voraussetzungen der Theorie treffen streng nur für Gase, mit guter Näherung auch für verdünnte Lösungen polarer, niedermolekularer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln zu. Erst der Ersatz der Clausius-Mosottischen Formel für das innere Feld durch bessere Näherungen (Onsager (3), Kirkwood (4) und Fröhlich (5) oder die von Debye selbst stammende Vorstellung der Rotationskopplung (6)) gestatten für den statischen Fall quantitative Aussagen auch bei höheren Konzentrationen bzw. reinen Dipolflüssigkeiten.

Der Vorschlag, das Bild der molekularen Dipole auf hochpolymere Substanzen anzuwenden, erfolgte 1929 (7). Quantitative Zusammenhänge wurden erstmalig an Kautschukvulkanisaten aufgestellt (8). Für die quantitative Behandlung der dielektrischen Dispersion bei Hochpolymeren zweckentsprechend war dabei der Ersatz des ursprünglichen Debyeschen Bildes der im viskosen Medium rotierenden Molekülkugel durch reaktionskinetische Betrachtungen (9), wie sie heute der allgemeine Ausgangspunkt für die Diskussion von Relaxationserscheinungen sind (10—12).

Qualitativ ist damit das dielektrische Verhalten der Hochpolymeren heute geklärt. In quantitativer Hinsicht verbleiben jedoch noch eine Reihe von Problemen.

Eines dieser Probleme ist die Frage nach der Anwendbarkeit der verschiedenen Theorien des inneren Feldes auf hochpolymere Mischungen. Ein anderes betrifft die Änderung von Relaxationsspektrum und Aktivierungsgrößen mit Temperatur und Mischungsverhältnis.

Das erste Problem verlangt für eine quantitative Auswertung, daß eine der Komponenten unpolar ist. Man wird vermuten, daß Mischungen von hochpolymeren mit niedermolekularen Substanzen sich verschieden verhalten werden, je nachdem ob die hochpolymere oder die niedermolekulare Komponente polar gewählt wird. Entsprechend dieser Annahme erfolgte die Wahl der zunächst untersuchten Systeme:

Polyvinylacetat / Diphenylmethan

und

Benzylbenzoat / Polystyrol.

B. Apparatur

I. Vorbemerkung

Die Problemstellung erforderte die Messung der DK und des Verlustwinkels hochpolymerer Mischsysteme und damit von Kapazitäten (13) als Funktion von Temperatur, Meßfrequenz und Zusammensetzung. Wünschenswert ist eine möglichst breite Variation der drei unabhängigen Variablen. Während eine ausreichende Varia-

*) Dem Inhalt nach eingereicht und angenommen als Inaugural-Dissertation von O. Broens zur Erlangung des Doktorgrades bei der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg an der Lahn, D 4 Marburg/Lahn (1954).

1) Debye, P., Polare Molekeln (Leipzig 1929).

2) In Zukunft abgekürzt DK.

3) Onsager, L., J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

4) Kirkwood, J. G., J. Chem. Physics **4**, 592 (1936); J. Chem. Physics **7**, 911 (1939).

5) s. Fröhlich, H., Theory of Dielectrics (London 1949).

6) Debye, P., Physik. Z. **36**, 100 (1935); Bull. Acad. Méd. Belg. **21**, 166 (1935).

7) Kitchin, Vortrag zur Winter-Convention des A. Inst. Electr. Engrs., New York (1929).

8) Müller, F. H., Kolloid-Z. **77**, 260 (1936).

9) Frank, F. C., Trans. Faraday Soc. **32**, 1634 (1936).

10) Kauzmann, W., Rev. mod. physics **14**, 12 (1942).

11) Glasstone, Laidler, Eyring, The theory of rate processes (New York und London 1941).

12) Einen Überblick über dielektrisches Verhalten: F. H. Müller und C. Schmelzer, Erg. exakt. Naturw. **25**, 364 (1951). Allg. über das Relaxationsverhalten der Materie, Marburger Diskussionstagung 1953, Kolloid-Z. Bd. **134**.

13) s. z. B. F. Kohlrausch, Praktische Physik, 19. Aufl., 2. Bd., S. 331 ff. (Leipzig und Berlin 1944).

tion von Temperatur und Zusammensetzung sich leicht verwirklichen läßt, mußten wir aus apparativen Gründen den Frequenzbereich zunächst auf drei Dekaden (178 Hz bis 316 kHz) beschränken (14).

Im Dispersionsgebiet treten zwangsläufig dielektrische Verluste auf. Die Beschreibung erfolgt mit Hilfe der komplexen DK:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon'' \qquad [1]$$

Da eine Wechselstrombrücke nach Betrag und Phase abgeglichen werden muß, liefern Brücken-Messungen automatisch Real- und Imaginärteil der DK. Der Imaginärteil der DK entspricht einer Leitfähigkeit. Infolgedessen läßt sich für einen mit Materie gefüllten Kondensator ein Ersatzschaltbild (15) (Abb. 1) zeichnen. Für diesen Fall der Parallelschaltung gilt (16):

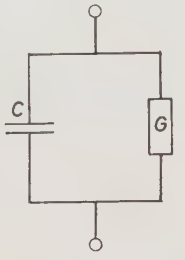


Abb. 1. Ersatzschaltbild eines mit Materie gefüllten Kondensators

$$\hat{G} = G + i \cdot \omega\, C \qquad [2]$$

$$\text{mit } C = \varepsilon'\, C_0 \text{ und } G = \omega \cdot \varepsilon'' \cdot C_0 \qquad [3]$$

C = Kapazität des mit Materie gefüllten Kondensators,
C_0 = Leerkapazität des Kondensators,
$\hat{G}$ = komplexer Leitwert,
G = Realteil des komplexen Leitwertes,
ω = Kreisfrequenz $= 2\pi\nu$, ν = Meßfrequenz.

14) Im allgemeinen kommt man durch die Beschränkung auf einen Frequenzbereich von 3 Dekaden mit einer einzigen Meßmethode für die DK-Messung aus. Allerdings war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit erforderlich, Verlustwinkel zwischen 10^{-4} und 10^{-1} zu erfassen. Schon dadurch wurde ein Wechsel in der Schaltung notwendig. Erweiterung des Frequenzbereichs ist geplant.

15) s. z. B. J. Krönert, Meßbrücken und Kompensatoren (München und Berlin 1935).

16) Im experimentellen Teil der Arbeit werden alle Größen im praktischen Maßsystem angegeben (Ampère, Volt, Ohm, Farad, Längen in cm, Zeit in sec). Da in diesem Maßsystem über die Einheit der Ladung verfügt ist, tritt bei der Formulierung des Coulombschen Gesetzes ein Proportionalitätsfaktor auf, die Influenzkonstante $\varepsilon_i = 8{,}859 \cdot 10^{-14}$ Ampèresec/Volt · cm. Das Produkt der Influenzkonstanten mit der (relativen) DK pflegt man als absolute DK zu bezeichnen. Sofern in unseren Gleichungen die DK auftritt, ist jedoch stets die relative DK gemeint.

Für die Diskussion der Ergebnisse werden die Gleichungen zweckmäßig im absoluten elektrostatischen Maßsystem geschrieben, damit die Angabe der Dipolmomente in der üblichen, durch die Debyeschen Arbeiten eingeführten Weise erfolgt.

Das Verhältnis des Imaginärteils zum Realteil der komplexen DK wird als Tangens des Verlustwinkels δ (17) bezeichnet:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{\omega \cdot C} \qquad [4]$$

II. Die Meßbrücke

II. 1) Schaltung der Meßbrücke für kleine Verlustwinkel und niedrige Frequenzen

Zur Messung des komplexen Leitwertes $\hat{G}$ verwendeten wir eine Wechselstrombrücke vom Wirktyp (18) mit Differentialübertrager. Dieser Typ von Wechselstrombrücken erlaubt die Anwendung teilwertgeschirmter Kondensatoren und damit sichere Erfassung von ε' und tg δ der Meßprobe (19). Ferner läßt sich zur Nachbildung des meist extrem hochohmigen Widerstandes, der dem reziproken Leitwert G der Probe entspricht, eine Sternschaltung von Widerständen der Art verwenden, daß die „Sternwiderstände" im Vergleich zu $1/G$ (Größenordnung 10^5 bis 10^{10} Ohm) relativ niederohmig gewählt werden können, also technisch sicher beherrschbare Meßnormale darstellen.

Abb. 2 zeigt die vollständige Schaltung (20) der Brücke für kleine tgδ-Werte (20). Das Übersetzungsverhältnis der Primärwicklungen zueinander beträgt 1:1. Im Brückenzweig AB befindet sich außer dem Abgleichkondensator C_A der mit dem Untersuchungsmaterial zu füllende Kondensator C_M, in seiner Wirkung darstellbar durch ein Ersatzschaltbild der Abb. 1. Im Zweig AC liegt der verlustfreie Normalkondensator C_N. Er dient der Bestimmung des Imaginärteils von C_M. (Der C_M parallele Abgleichkondensator C_A soll in dieser Schaltung nur die Anfangskapazität von C_N kompensieren.) Die Nachbildung des Realteils (G) von C_M erfolgt auf der Seite AC durch die Sternschaltung der Widerstände R_1, R_2 und R_3. Nach Transformation des Widerstandssterns in das äquivalente Widerstandsdreieck (s. Formel [6] und [7]) entsteht u. a. parallel zu C_N ein Leitwert G_N. Lückenlose, stabil ausgeführte Schirmung und Leitungsführung sorgt für Konstanz der Erdkapazitäten. Auch die Sekundärwicklung des Übertragers ist durch eine

17) In Zukunft abgekürzt mit tg δ bezeichnet.

18) Die Anwendung hochwertiger Differentialübertrager in Wechselstrombrücken wird beschrieben in Arbeiten von a) Wirk, A., T. F. T. **25**, 211 (1936); b) Knapp, H. und H. Bleckwenn, Z. Fernmeldetechn., Werk und Gerätebau **20**, 53 (1939); c) Jaumann, A., Veröff. a. d. Geb. d. Nachrichtentechnik **5** (2. Folge), Teil IX, 2 (1935) u. a.

19) Über die Vorteile der Teilwertschirmung — d. h. die Ausschaltung von Fehlkapazitäten und Isolationsverlusten — s. A. Wirk, E. N. T. **11**, 62 (1934).

20) Auf diese Schaltung wird im weiteren mit „Schaltung 1" Bezug genommen.

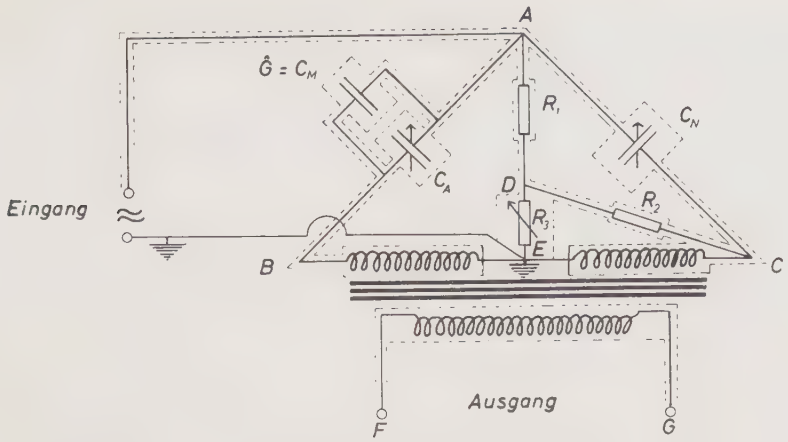


Abb. 2. „Schaltung 1" — Meßbrücke für ε' und tg $\delta < 8 \cdot 10^{-2}$

mit Erde verbundene Schirmung elektrisch von der Primärseite entkoppelt (21).

II. 1a) *Abgleichbedingungen — Erdkapazitäten vernachlässigt*

Die Abgleichbedingungen der Brücke ergeben sich aus zwei Umformungen der Widerstandssterne (22) (Abb. 3 und 4). Unberücksichtigt kann der Einfluß der Sekundärseite des Differentialübertragers bleiben (21).

Wir wandeln den Stern R_1, R_2, R_3 in das äquivalente Dreieck S_1, S_2, S_3 um und ersetzen die Primärseite des Differentialübertragers durch die äquivalente Sternschaltung der magnetisch unverketteten Widerstände $\hat{W}_1$, $\hat{W}_2$, $\hat{W}_3$ (23). Für letztere gilt:

$$\hat{W}_1 = r_1 + i \cdot \omega \cdot L_1 + i \cdot \omega \cdot M;$$

$$\hat{W}_2 = r_2 + i \cdot \omega \cdot L_2 + i \cdot \omega \cdot M; \hat{W}_3 = -i \cdot \omega \cdot M \quad [5]$$

mit L_1 bzw. L_2 = Induktivität je einer Hälfte der Primärwicklung. M = Gegeninduktivität, r_1 bzw. r_2 = rein Ohmsche Widerstände und praktisch gleich dem Kupferwiderstand je einer Wicklungshälfte der Primärseite.

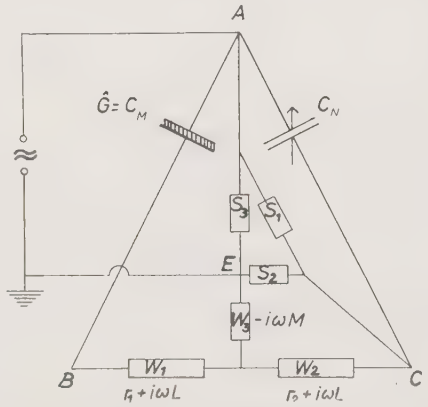


Abb. 3. Die Brücke nach Transformation des Widerstandssterns R_1, R_2, R_3 in Abb. 2 in das äquivalente Dreieck S_1, S_2, S_3 und nach Einführung der äquivalenten Sternschaltung $\hat{W}_1$, $\hat{W}_2$, $\hat{W}_3$ für die Primärseite des Übertragers in Abb. 2

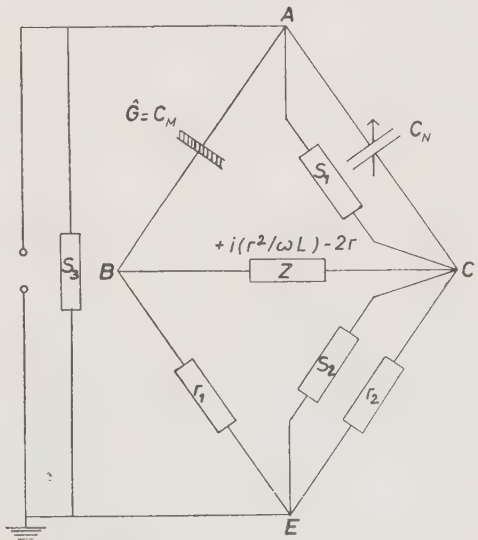


Abb. 4. Entsteht aus Abb. 3 durch Umwandlung des Sterns $\hat{W}_1$, $\hat{W}_2$, $\hat{W}_3$ in das äquivalente Dreieck r_1, r_2 und $\hat{Z}$

21) Voraussetzung für exakten Abgleich der Brücke ist ideales Verhalten des Differentialübertragers, d. h. 1. der Übertrager arbeitet streuungslos, 2. die Symmetrie der Primärseite beiderseits E ist ideal, 3. der Einfluß der Sekundärseite auf die Symmetrie der Primärseite ist vernachlässigbar. Die gleichen Voraussetzungen gelten auch für die Ableitung der Abgleichbedingungen. Sie gestatten die Einführung vereinfachender Annahmen. Inwieweit reale Differentialübertrager für Meßzwecke dem Idealfall angenähert werden können, sowie über den Einfluß dann noch vorhandener Unsymmetrien, siehe Anm. (18a). Über den Begriff der Symmetrie s. A. Wirk, T. F. T. 22, 111 (1933). Für die Abweichungen der von uns verwandten realen Differentialübertrager von obigen Idealisierungen garantierte die Herstellfirma (Siemens und Halske) bestimmte Toleranzen, die wir überprüften und in der Fehlerabschätzung (s. u.) mit berücksichtigten.

22) Über Netzwerkumformungen s. z. B. Küpfmüller, Einführung in die theoretische Elektrotechnik (Berlin 1941), S. 24.

23) Küpfmüller, K., l. c., S. 236, Abb. 245 und Abb. 246.

Nehmen wir an (21), daß $L_1 = L_2 = M$ (24) sowie $r_1 = r_2 \equiv\equiv r$, so läßt sich schließlich nach Umwandlung des Sterns $B\,E\,C$ (Sternmittelpunkt F) in das äquivalente Dreieck r_1, r_2, $\hat{Z}$ die endgültige Form der Schaltung (Abb. 4) zeichnen. Dabei wird die Primärseite des Übertragers im wesentlichen durch die gleichgroßen Ohmschen Widerstände $r_1 = r_2 \equiv\equiv r$ (25) ersetzt. Die Punkte B und C sind also niederohmig (26) an den Erdpunkt E angeschlossen. Von $B\,C$ aus gesehen bleibt die Brücke jedoch hochohmig (27), wie für die Übertragung an einen nachfolgenden empfindlichen Verstärker erwünscht. Der Hauptabfall der Eingangsspannung der Brücke liegt also an den Kondensatoren C_N und C_M ($1/\omega \cdot C \gg r$).

Parallel zu C_N liegt S_1, ein rein Ohmscher Widerstand, der die Leitfähigkeit nachbildet. Parallel zu $C\,E$ liegt S_2, ebenfalls ein rein Ohmscher Widerstand. Solange $S_2 \gg r$ gilt, bleibt das Übersetzungsverhältnis der Brücke praktisch unverändert gleich 1. S_3 stellt nur eine zusätzliche Belastung der Stromquelle dar. Für S_1 und S_2 gilt:

$$S_1 = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_3} + R_1 + R_2 = 1/G_N \qquad [6]$$

$$S_2 = \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1} + R_3 + R_2 \qquad [7]$$

Um die Variationsbreite von S_1 und S_2 abzuschätzen, setzen wir den praktischen Verhältnissen entsprechend: $R_1 = R_2$, maximal $3{,}16 \cdot 10^5$ Ohm, minimal $= 1 \cdot 10^4$ Ohm. 30 Ohm $\lessapprox R_3 \lessapprox 300$ Ohm.

R_3 ist kontinuierlich regelbar von 0,01 bis 10^4 Ohm, jedoch wurde in dieser Schaltung R_3 nur in den oben angegebenen Grenzen variiert. R_1 und R_2 sind stufenweise in Dekaden des Produktes $R_1 \cdot R_2$ wählbar. Es ist dann:

S_1 maximal $= 3{,}334 \cdot 10^9$ Ohm, minimal $= 3{,}533 \cdot 10^5$ Ohm,

S_2 maximal $= 3{,}166 \cdot 10^5$ Ohm, minimal $= 1{,}006 \cdot 10^4$ Ohm.

Wir können daher den Einfluß von S_2 auf das Übersetzungsverhältnis der Brücke vernachlässigen (Abweichungen $< 1‰$).

Mit einem Übersetzungsverhältnis 1:1 lauten also die Abgleichbedingungen der Brücke (Abb. 4):

$$\hat{G} + i \cdot \omega \cdot C_A = i \cdot \omega \cdot C_N + G_N \,. \qquad [8]$$

Mit [2] erhalten wir:

$$i \cdot \omega \cdot C_A + i \cdot \omega \cdot C + G = i \cdot \omega \cdot C_N + G_N \qquad [9]$$

bzw.:

$$C_A + C = C_N \,, \qquad [10a]$$

$$G = G_N = 1/S_1 \,. \qquad [10b]$$

1 b) *Einfluß der Erdkapazitäten*

Die verteilten Leitungskapazitäten können jeweils zu einer Erdkapazität an den Brückeneckpunkten A, B und C der Schaltung zusammengefaßt werden. Außerdem liegt in der Schaltung 1 noch eine Erdkapazität vom Sternmittelpunkt D parallel zu R_3. Wir bezeichnen diese Kapazitäten je nach den betrachteten Punkten mit C_A, C_B, C_C und C_D. C_A liegt parallel zum Eingang der Brücke und ist ohne Einfluß auf den Abgleich. C_B und C_C liegen jeweils r parallel. Sie gehen an und für sich in die Abgleichbedingungen ein und müssen bei abgeglichener Brücke gleich sein. Solange aber die ihnen entsprechende Differenz der Phasenwinkel von r klein gegenüber dem zu messenden Verlustwinkel von C_M bleibt, sind C_B und C_C ebenfalls ohne Belang (13b). Nehmen wir an, daß $C_B - C_C = 50$ pF ist, so ist mit $r = 1$ Ohm und $\omega = 1{,}26 \cdot 10^6$ sec^{-1} (etwa 200 kHz) die Differenz der Phasenwinkel $= 6{,}3 \cdot 10^{-5}$. Wir können also, wenn wir C_B und C_C nicht berücksichtigen, bei der höchsten Meßfrequenz tg δ noch auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ genau messen.

C_D, das parallel zu R_3 (28) liegt, verändert jedoch durch die Transformation des Sterns $A\,E\,C$ (Sternmittelpunkt D, s. Abb. 2) in das Dreieck $A\,C\,E$ der Abb. 3 und 4 die Widerstände S_1, S_2 und S_3, die jetzt Phasenwinkel besitzen. Wegen der Kleinheit von r ist die Änderung von S_2 ebenso belanglos wie die von S_3, der parallel zum Ausgang der Brücke liegt. Dagegen tritt in den Gleichungen [8], [9] und [10] an Stelle des Leitwertes $G_N = 1/S_1$ jetzt der komplexe Leitwert $1/\hat{S}_1$:

$$\frac{1}{\hat{S}_1} = \frac{G_1 \cdot G_2\,(G_1 + G_2 + G_3)}{(G_1 + G_2 + G_3)^2 + \omega^2 \cdot C_D{}^2} - i \cdot \frac{G_1 \cdot G_2 \cdot \omega \cdot C_D}{(G_1 + G_2 + G_3)^2 + \omega^2\, C_D{}^2} \qquad [11]$$

mit $G_1 = 1/R_1$, $G_2 = 1/R_2$ und $G_3 = 1/R_3$.

Bezeichnen wir $G_1 + G_2 + G_3$ mit Q und berücksichtigen, daß immer $G_1 = G_2$ gilt, so lauten die neuen Abgleichbedingungen:

$$C_A + C = C_N - \frac{G_1{}^2\, C_D}{\left(1 + \dfrac{\omega^2\, C_D}{Q^2}\right) Q^2}, \qquad [12]$$

$$G = \frac{1}{S_1\left(1 + \dfrac{\omega^2 \cdot C_D{}^2}{Q^2}\right)}. \qquad [13]$$

24) Das ist durch geeignete Wicklungsart weitgehend erreichbar. Wirk (s. Anm. 18a) berichtet, daß sich ein Streukoeffizient der magnetischen Verkettung beider Wicklungshälften der Primärseite von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} erreichen läßt.

25) r_1 und r_2 sind nicht frequenzunabhängig. Sie nehmen mit der Frequenz, hauptsächlich durch Hysterese und Wirbelstromverluste im Eisenkern des Übertragers, zu. Die spezielle Art der Wicklung (s. Anm. (18a) und Anm. (24)) sorgt jedoch dafür, daß auch bei hohen Frequenzen die Widerstandszunahme in r_1 und r_2 gleich groß ist.

26) Um den Absolutwert von r_1 und r_2 bei hohen Frequenzen abzuschätzen, haben wir in der Schaltung 1 die Kondensatoren C_M und C_N durch je einen Widerstand von 1000 Ohm ersetzt und das Widerstandsdreieck R_1, R_2, R_3 ausgeschaltet. Durch (praktisch) leistungslose Spannungsmessung an den Punkten A und B bestimmten wir r bei der höchsten Meßfrequenz zu etwa 1 Ohm.

27) Man erkennt dies, wenn man den Widerstand der Parallelschaltung von $\hat{Z}$ und $2\,r$ berechnet. Es ist:

$$\hat{Z} = -2\,r + i\,r^2/\omega \cdot L \text{ und:}$$

$$\frac{\hat{Z} \cdot 2\,r}{\hat{Z} + 2r} = 2\,r + 4 \cdot i \cdot \omega \cdot L.$$

28) In der endgültigen Fehlerabschätzung S. 131 wird noch der evtl. Phasenwinkel von R_3 berücksichtigt werden, der unabhängig von der Schaltung ist und nur von der Bauart des Widerstandes abhängt. Die formale Rechnung ist ähnlich der hier durchgeführten.

Da fast immer $\frac{\omega^2 \cdot C_D^2}{Q^2} \ll 1$ ist (29), wird [13] für praktische Zwecke doch wieder identisch mit [10], und [12] vereinfacht sich zu:

$$C_A + C = C_N - C_D \cdot G_1^2/Q^2. \qquad [14]$$

G_1^2/Q^2 erreicht mit $R_1 = R_2 = 1 \cdot 10^4$ Ohm und $R_3 = 300$ Ohm den auftretenden Höchstwert: $8 \cdot 10^{-4}$. Die Erdkapazität C_D wirkt sich also nur mit etwa $1^0/_{00}$ ihres Betrages auf den Kapazitätsabgleich aus. Bei unseren Messungen haben wir daher immer C und G nach [10a] und [10b] berechnet. Die dadurch im Vergleich zu den exakten Gleichungen [12] und [13] entstehenden Fehler werden in der Fehlerrechnung berücksichtigt.

Die Abgleichbedingungen sind demnach praktisch durch die Gleichungen [10] gegeben. Sie sind unabhängig von der Frequenz. Mit bekanntem C_0 lassen sich aus [10a] und [10b] ε' und tg δ einer in den teilwertgeschirmten Meßkondensator eingefüllten Substanz im Frequenzbereich der Apparatur ermitteln. Der Normalkondensator C_N muß verlustfrei sein, und die zur Darstellung des Widerstands S_1 nach [6] transformierten Widerstände müssen phasenrein sein. Die Meßgenauigkeit wird also im gesamten Frequenzbereich durch:

die Toleranz, mit der $r_1 = r_2 = r$ gilt,
die Eichgenauigkeit der Normale C_N, R_1, R_2, R_3,
die Verlustfreiheit von C_N und die Phasenfreiheit von R_1, R_2 und R_3 bestimmt.

An der oberen Frequenzgrenze wird die Meßgenauigkeit zusätzlich begrenzt durch:

die Differenz der Erdkapazitäten $C_B - C_C$ und
die Toleranz, mit der die Phasenwinkel von r_1 und r_2 einander gleich sind, die durch den Streukoeffizienten der magnetischen Verkettung, die Hysterese- und Wirbelstrom-Verluste im Eisenkern des Übertragers und durch die dielektrischen Verluste der Drahtisolation der Wicklung gegeben ist.

II. 2) *Schaltung der Brücke bei hohen Frequenzen zur Messung von tg δ-Werten* $> 2{,}5 \cdot 10^{-2}$

Die Variationsbreite von C_N betrug 100 pF, der Maximalwert 143 pF. Damit ließ sich in Schaltung I bei der oberen Grenzfrequenz $\omega = 1{,}26 \cdot 10^6$ sec^{-1} mit den Werte $R_1 = R_2 = 1 \cdot 10^9$ Ohm und $R_3 = 300$ Ohm ein tg δ-Wert von maximal $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ nachbilden, falls $C_N = C = 90$ pF gewählt wurde.

Um also bei hohen Frequenzen auch größere tg δ-Werte als $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ zu messen, mußte die Brücke umgeschaltet werden (Abb. 5) (30). R_3 wurde C_N unmittelbar parallel geschaltet, und gleichzeitig ein Normalwiderstand R_N von 1030 Ohm (31) zu C_A gelegt. C und G wurden nun durch einfache Substitutionsmessung bestimmt, indem erst die Parallelschaltung von C_A und R_N allein abgeglichen wurde und dann G der Parallelschaltung von C_A und R_N parallel geschaltet und erneut abgeglichen wurde. Entsprechen der ersten Messung die Werte $C_{N(1)}$ und $R_{3(1)}$, der zweiten die Werte $C_{N(2)}$ und $R_{3(2)}$, so gilt

$$C = C_{N\,(2)} - C_{N\,(1)} \qquad [15]$$

$$G = \frac{R_{3\,(1)} - R_{3\,(2)}}{R_{3\,(1)} \cdot R_{3\,(2)}} \qquad [16]$$

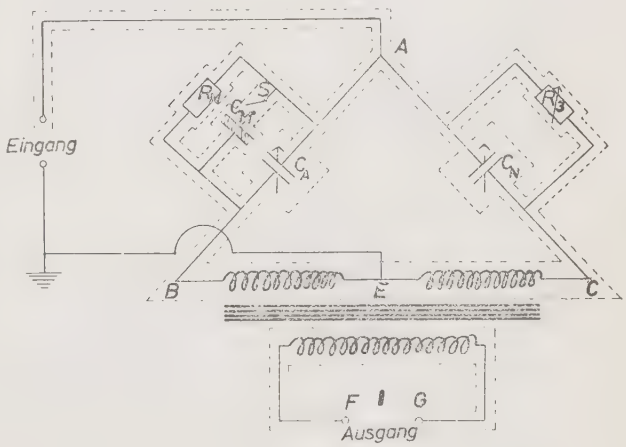


Abb. 5. „Schaltung 2" — (Messung von tg δ-Werten $> 5 \cdot 10^{-2}$ bei Frequenzen > 50 kHz)

II. 3) *Einzelne Schaltelemente der Brücke*

3a) *Der Normal- und der Abgleichkondensator*

Der Normal- und der Abgleichkondensator wurden in allen Einzelheiten gleichartig ausgebildet und geeicht. Präzisionskurzwellen-Drehkondensatoren mit Quarzisolierung, Kugellagerung und einem Antrieb „ohne toten Gang" wurden in Schirmgehäuse aus 5 mm starken Aluminiumplatten eingebaut. Isolation und Befestigung am Gehäuse erfolgte mit Polystyrol.

Die Eichung von Normal- und Abgleichkondensator ließ sich in einer vorhandenen Brücke (32) durch Vergleich mit einem früher geeichten Kondensator (32) ausführen:

29) Die spätere Fehlerrechnung S. 131 ergibt für C_D zusammen mit einer dem Phasenwinkel von R_3 entsprechenden Kapazität maximal 175 pF. Mit $\omega = 1{,}26 \cdot 10^6$ sec^{-1}, $R_1 = R_2 = 3{,}16 \cdot 10^5$ Ohm und $R_3 = 300$ Ohm findet man als Max.-Wert von $\omega^2 \cdot C_D^2/Q^2$ $4{,}36 \cdot 10^{-3}$.

30) Im weiteren mit „Schaltung 2" bezeichnet.

31) Der Wert wurde so gewählt, daß bei der Messung ein Wechsel der in R_3 eingestellten Dekaden möglichst selten war, da sich der Phasenwinkel von R_3 etwas mit dem Abgriff änderte. Diese Änderung war vor allem dann groß, wenn z. B. statt 1×1000 Ohm 10×100 Ohm eingestellt werden mußten.

32) Diplomarbeit Broens, Universität Marburg 1950. Diese frühere Eichung erfolgte seinerzeit mit dem üblichen Verfahren der Abtastung des Kondensators in kleinen Schritten und Anschluß an Absolutwerte mit einem PTR-Normal (s. z. B. F. H. Müller, Phys. Z. **34**, 689 (1933) bezw. Kohlrausch l. c.).

Variationsbereich der Kapazität: von 27 bis 143 pF, unterteilt in 4800 Skalenteile.

Ablesegenauigkeit: $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ pF.

Reproduzierbarkeit: $7 \cdot 10^{-3}$ pF bei wechselnder Antriebsrichtung.

Konsistenz der Zuordnung von pF-Werten zu den Skalenteilen (33): $3 \cdot 10^{-2}$ pF.

Verlustfreiheit (34): $\operatorname{tg} \delta < 10^{-4}$.

II. 3b) *Die Sternwiderstände R_1, R_2 und R_3*

Die Widerstände R_1 und R_2 hatten paarweise etwa folgende Werte: $3{,}16 \cdot 10^5$ Ohm, $1 \cdot 10^5$ Ohm, $3{,}16 \cdot 10^4$ Ohm und $1 \cdot 10^4$ Ohm. Sie bestanden aus Kohleschichtwiderständen mit sehr kleinen Zeitkonstanten (35), aber nicht vernachlässigbaren Temperaturkoeffizienten. Die Widerstände wurden daher im Toluol temperierbar eingebaut und in einer Gleichstrombrücke als Funktion der Temperatur geeicht (36). Spätere Kontrollen der Eichwerte zeigten kaum Änderungen, da von vornherein gealterte Widerstände verwandt wurden.

R_3 bestand aus einem doppelt geschirmten, regelbaren Manganin-Meßwiderstand von der Firma Rohde und Schwarz (Typ RGM) mit dem Variationsbereich 0,1 bis 11 000 Ohm ($\pm 1‰$) und Zeitkonstanten der Größenordnung $\Theta = 2 \cdot 10^{-8}$ sec.

II. 3c) *Die Differentialübertrager*

Es fanden zwei Differentialübertrager der Firma Siemens Verwendung (Typ Rel 3 R 214 m, 20 Hz bis 20 kHz und Typ Rel 3 R 214 n, 300 Hz bis 500 kHz). Bei sämtlichen DK- und tg δ-Messungen als Funktion der Frequenz erfolgte der Wechsel des Differentialübertragers bei 17,8 kHz. Die Winkelgenauigkeit soll mit $\ll 4 \cdot 10^{-4}$ garantiert sein (37). Das Übersetzungsverhältnis der Übertrager wurde überprüft und wich praktisch nicht von dem Verhältnis 1:1 ab (38).

II. 3d) *Der Meßkondensator*

Die Konstruktion des Meßkondensators mußte dem Temperaturverhalten der untersuchten Substanzen angepaßt werden, die bei tiefen Temperaturen Festkörper, bei hohen Temperaturen hochviskose Flüssigkeiten sind. Der Kondensator mußte daher

bei einer Temperaturvariation von 200° C einen möglichst kleinen Temperaturkoeffizienten seiner Leerkapazität besitzen

und

das Einbringen der Substanz in „einwandfreier Weise" gestatten (39) (Abb. 6).

Die beiden Elektroden es Kondensators waren, jede für sich, in einen geerdeten Metallrahmen eingespannt. Die Isolation und Zentrierung wurde durch drei Paar einander gegenüberstehende Quarzkugeln (s. Pfeile in Abb. 6) erreicht. Die Quarzkugeln lagerten auf Madenschrauben, die in entsprechenden Gewinden im Rahmen saßen. Durch wechselseitiges Verstellen der Madenschrauben konnte die Elektrodenoberfläche parallel zur Rahmenfläche eingestellt werden und die Elektrodenoberfläche gehoben oder gesenkt werden. Zusammengebaut bilden die beiden Elektroden die teilwertgeschirmte Leerkapazität des Meßkondensators. Die untere Elektrode war etwas größer als die obere ausgebildet und besaß einen erhabenen Rand, der ein Abfließen der Substanz bei höheren Temperaturen verhinderte.

Sämtliche ebenen Flächen der Rahmen sowie die Elektrodenoberflächen selbst waren plangeschliffen. Mit einer Feinmeßuhr wurde die bei der Justierung erreichte Parallelität der Elektrodenoberflächen zur Rahmenfläche und ihre Höhe auf $^1/_{1000}$ mm kontrolliert. Durch den Planschliff waren nach Zusammensetzen der Rahmen die Elektrodenoberflächen einander ebenfalls parallel. Nur mit überall auf $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ mm konstanten Elektrodenabstand eingestelltem Kondensator wurde gemessen (40).

Je nach der zu erwartenden DK-Variation wurde mit Abständen zwischen 0,2 und 0,4 mm gearbeitet. Darüber hinaus gestattete die Wahl zwischen drei verschiedenen oberen Elektroden von 2,25; 2,50 bzw. 2,90 cm Durchmesser der Elektrodenoberfläche eine weitere Variation der Leerkapazität des Kondensators.

Die Zentrierung der in zwei verschiedene Rahmen eingespannten Elektroden zueinander war allerdings nicht ganz vollkommen, weshalb die am unteren Rahmen befestigten Führungsstifte (s. Abb. 6) asymmetrisch angeordnet wurden, um stets gleiche Rand-

33) entspricht dem Fehler, mit dem die Eichung des Normals in der früheren Arbeit (32) behaftet war, zuzüglich dem hier durch die Grenze der Reproduzierbarkeit bedingten Fehler.

34) s. tg δ-Testmessung an reinem Benzol S. 129.

35) s. O. Zinke, Hochfrequenzmeßtechnik (Leipzig 1947), S. 114 ff. Es gilt: $\operatorname{tg} \varphi = \omega \cdot \Theta$ (φ = Phasenwinkel des Widerstandes, Θ = Zeitkonstante). tg φ ist bei Θ-Werten von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ sec in unserem Frequenzbereich vernachlässigbar.

36) Die im Meßfall durch die Widerstände R_1 und R_2 fließenden Ströme sind so klein, daß durch sie die Temperatur der Widerstände im Toluol praktisch nicht beeinflußt wird.

37) Eine indirekte Kontrolle dieser Angabe stellt die Messung der resultierenden Winkelgenauigkeit der gesamten Schaltung 1 bei der Testmessung an reinem Benzol dar (s. S. 129).

38) In den Brückenzweig $A\,B$ der Schaltung 1 wurde C_A, in den Brückenzweig $A\,C$ wurde C_N eingeschaltet. Da sich die eventuell vorhandenen Verlustwinkel von C_A und C_N gegenseitig weitgehend kompensierten, war der Widerstandsstern R_1, R_2, R_3 überflüssig und wurde ausgeschaltet. C_A und C_N wurden miteinander verglichen. Bei einem Übersetzungsverhältnis 1:1 durfte die Abweichung der eingestellten pF-Werte bei abgeglichener Brücke von den der Eichung entsprechenden nicht größer als der Gesamtfehler der Eichung sein, was auch gefunden wurde.

39) Gerade die Erfüllung der zweiten Forderung bereitet bei reinen Hochpolymeren oft Schwierigkeiten. Es ist praktisch unmöglich, sie in flüssigem Zustande in einen Flüssigkeitskondensator üblicher Konstruktion blasenfrei einzufüllen, abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich bei einer späteren Reinigung des Kondensators ergeben. Die bei der DK-Messung fester Dielektrika übliche Technik, Elektroden aufzusetzen oder aufzukaschieren, gestattet wiederum keine DK-Messung insb. im Erweichungsintervall, da der Elektrodenabstand sich undefiniert verändert.

40) Die Justierarbeit fiel gegenüber der Meßzeit an einer Probe nicht ins Gewicht.

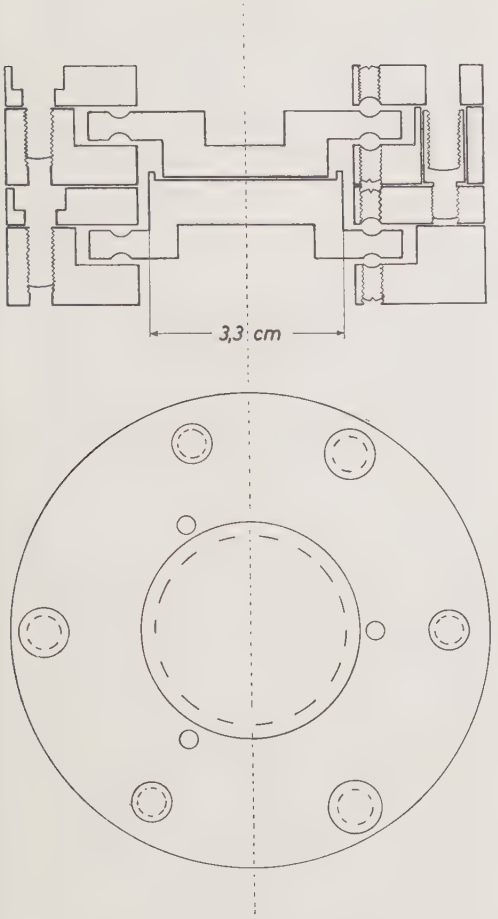


Abb. 6. Horizontal- und Vertikalschnitt durch den Meßkondensator

effekte zu haben. In die Führungsstifte wurde nach dem Zusammensetzen die der gegenseitigen Fixierung der beiden Rahmen dienenden Befestigungsschrauben eingeschraubt.

Vor jeder DK-Messung wurde die Leerkapazität (41) des Meßkondensators durch Messung in der Brücke bestimmt (42). Versuche zeigten, daß sich die Leerkapazität bei mehrmaligem Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen des Meßkondensators auf 0,5% reproduzieren ließ. Diese Reproduzierbarkeit bestimmt die Absolutgenauigkeit der DK-Werte, der Temperaturkoeffizient der Leerkapazität dagegen bestimmt die Relativgenauigkeit, mit der die Änderung der DK gemessen wurde. Abb. 7 zeigt als Beispiel einen gemessenen Temperaturgang von C_0 (43).

Zur Aufnahme des Meßgutes wurde der Kondensator, dessen Leerkapazität zuvor bestimmt war, wieder geöffnet. Flüssigkeiten ließen sich in den „Trog" der unteren Elektrode ohne weiteres einfüllen. Hochpolymere Substanzen wurden in festem Zustand gekörnt oder als Pulver — auf die untere Elektrode gelegt und dann im Trockenofen oberhalb 100° C geschmolzen. Bei den kleinen Schichtdicken der aufgeschmolzenen Substanz waren alle etwa okkludierten Luftblasen nach kurzer Zeit an die Oberfläche gestiegen. Der Kondensator wurde dann heiß zusammengesetzt. Es wurde stets so viel Substanz auf die untere Elektrode aufgebracht, daß ein Teil davon beim Schließen des Kondensators überfloß (44).

41) Im Rahmen der für den Vergleich der DK-Werte verschiedener Substanzen maßgebenden Absolutgenauigkeit (s. Fehlerabschätzung) reichte dazu die Bestimmung der Kapazität des mit Luft gefüllten Kondensators aus, obwohl sich C_0 auf das Vakuum beziehen sollte. Die tatsächliche Leerkapazität im Vakuum, C_{0v}, erhält man nach:

$$C_{0v} = C_0/\varepsilon'_{Luft} \text{ mit } \varepsilon'_{Luft} = 1{,}000546$$

42) Diese Bestimmung der Leerkapazität des Kondensators war genauer als eine Berechnung aus den geometrischen Daten, da der Absolutwert des Plattenabstandes (0,2 bis 0,4 mm) nur auf etwa 2% genau gemessen werden konnte. Innerhalb der Fehlergrenze stimmten die aus den geometrischen Daten berechneten und die gemessenen C_0-Werte überein.

43) Wir können setzen: $C_0 = C_{00}\,(1 + \alpha' \cdot t)$ mit C_{00} = Leerkapazität bei einer Bezugstemperatur, α' = Temperaturkoeffizient der Leerkapazität und t = Temperatur in ° C. Wir können ferner, den geometrischen Verhältnissen entsprechend, setzen: $C_0 = \varepsilon_i F/a$ mit F = Oberfläche der oberen Elektrode in qcm, a = Abstand der Elektroden in cm, ε_i = Influenzkonstante = $8{,}859 \cdot 10^{-14}$ Amp.-sec/Volt · cm und C_0 = Leerkapazität in Farad. Mit $F = r^2 \cdot \pi$ (r = Radius der oberen Elektrode) erhalten wir: $C_0 = \varepsilon_i \cdot \pi \cdot r^2/a$. Hätten wir statt Quarzkugeln einen Isolierstoff mit gleichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_M wie Messing verwandt, so könnten wir weiter ansetzen $C_0 = \varepsilon_i \pi r^2_0\,(1 + \alpha_M t)/a_0$ mit r_0 und a_0 als Radius und Abstand bei der Bezugstemperatur. Es gilt dann weiter $d\,C_0/d\,t = C_{00} \cdot \alpha_M$ mit $C_{00} = \varepsilon_i \cdot \pi \cdot r^2_0/a_0$. Aus der Neigung der Geraden in Abb. 7 bestimmen wir:

$$d\,C_0/d\,t = 4{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{pF grad}^{-1} \text{ und}$$
$$(1/C_0) \cdot (d\,C_0)/(d\,t) = 1{,}06 \cdot 10^{-4}\ \text{grad}^{-1} = \alpha'$$

Nach Tabellen beträgt $\alpha_M = 0{,}18 \cdot 10^{-4}$ grad^{-1}. Den höheren Wert, $\alpha' > \alpha_M$, verursachen die Quarzkugeln. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Quarz viel kleiner als der von Messing ist, deformieren die Quarzkugeln bei einer Temperaturerhöhung ihre Messingwiderlager im Elektrodenfuß. (Sie drücken kleine Vertiefungen in das Metall.) Es resultiert eine stärkere Abstandsverringerung und damit eine größere Kapazitätszunahme, als unserer obigen Annahme mit α_M entspricht. Die Nichtberücksichtigung des Temperaturganges von C_0 verursacht bei kleinen Elektrodenabständen größere Fehler im Temperaturverlauf von ε'. (Bei 200° C Temperaturvariation, z. B. beim reinen Polystyrol, 2%.) Wenn wir bei der späteren Fehlerabschätzung $\alpha' = 1{,}06 \cdot 10^{-4}$ grad^{-1} ansetzen, so wird damit der mögliche Maximalfehler berücksichtigt sein; denn im Beispiel der Abb. 7 war $a = 1{,}56 \cdot 10^{-2}$ cm, die relative Abstandsänderung durch Eindrücken der Quarzkugeln in ihre Widerlager also besonders groß.

Die Temperaturfehler lassen sich bei Berücksichtigung dieser Feststellungen in ausreichender Weise ausmerzen und beeinflussen dann die Meßgenauigkeit nur noch wenig.

44) Diese überschüssige Substanz vergrößerte nur die Erdkapazität C_B. Bei den Abgleichbedingungen (s. S. 124 f.) haben wir aber gezeigt, daß eine kleine Differenz der Erdkapazitäten $C_C - C_B$ ohne Einfluß auf das Meßergebnis ist.

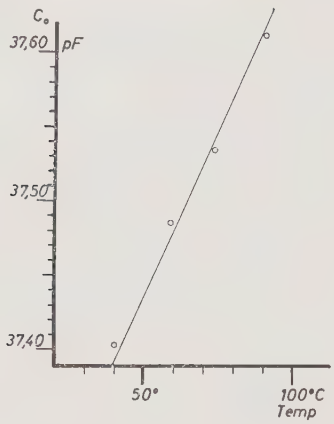


Abb. 7. Temperaturgang der Leerkapazität

Die bei DK-Messungen übliche Ausbildung des Kondensators als Schutzringkondensator war wegen der im Vergleich zur Oberfläche der Elektroden sehr kleinen Elektrodenabstände nicht notwendig.

II. 3e) *Temperiergefäß für den Meßkondensator und Temperierung*

Der Meßkondensator paßte genau in ein doppelwandiges Temperiergefäß. Durch Deckel und Boden des Temperiergefäßes, beide ebenfalls doppelwandig, führten geschirmte Anschlüsse für die Elektroden. Das Temperiergefäß war an einen Höppler-Thermostaten angeschlossen. Bei Tieftemperaturmessungen wurde noch ein mit fester Kohlensäure und Methanol gefüllter, doppelmanteliger Kältespeicher in die Rückflußleitung eingeschaltet und die Verbindungsschläuche und das Temperiergefäß mit Filztuch umhüllt. Die erreichte Temperaturkonstanz betrug $\pm$ 0,1° C.

III. Brückenzubehör

III. 1) *Der Meßsender*

Die Brücke wurde an den Punkten A und E der Schaltung 1 bzw. 2 mit einer Wechselspannung von bekannter Frequenz gespeist. Die erforderliche Frequenzvariation ließ sich am bequemsten mit einem *R-C*-Generator erreichen, den wir nach der von Bucher (45) angegebenen Schaltung bauten. Die Eigenschaften dieser Schaltung sind bekannt (46).

Zur Schwingungserzeugung wird in den Rückkopplungsweg ein *R-C*-Glied 2. Art (45b) nach Abb. 8 eingeschaltet. Die sich erregende Frequenz ist gegeben durch:

$$\omega = \frac{\sqrt[2]{6}}{RC}. \qquad [17]$$

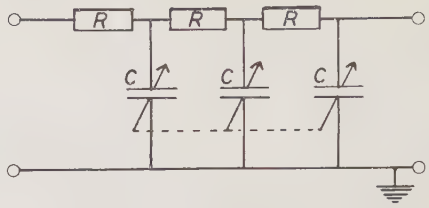


Abb. 8. *R-C*-Glied 2. Art

Zur Frequenzvariation schalteten wir bereichsweise sämtliche Widerstände R der Abb. 8 um und variierten innerhalb eines Bereichs die Frequenz mit einem Dreifach-Drehkondensator kontinuierlich.

Die Frequenzkonstanz der erregten Schwingung hängt über die Selbsterregungsbedingung $\hat{K} \cdot \hat{V} = 1$ von folgenden Faktoren ab:

von dem den Rückkopplungsfaktor $\hat{K}$ bestimmenden *R-C*-Glied und seiner zeitlichen Konstanz;

von der Verstärkung $\hat{V}$ in der Schwingstufe des Generators und damit vom Außenwiderstand der Schwingstufe, der bei tiefen Frequenzen praktisch gleich dem Anodenwiderstand ist (45c), und von der zeitlichen Konstanz der Gleichstrom-Betriebsspannungen.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, verwendeten wir hochwertige Schaltelemente und vor allem überdimensionierte und künstlich gealterte Widerstände. Ferner wurden alle Röhren des Generators außerhalb des Generatorgehäuses angebracht, aus dem sie geschirmt hervorragten, und die Temperatur im Arbeitszimmer auf $\mp$ 1° C konstant geregelt.

Zur Konstanz der Gleichstrombetriebsspannungen wurde die Netzwechselspannung magnetisch auf 2% stabilisiert und die gleichgerichtete Spannung weiter durch Eisenwasserstoffwiderstände und Glimmröhren stabilisiert. Die so erzielte Frequenzkonstanz des Generators (s. u.) reichte schließlich aus.

Auf einen besonders kleinen Klirrfaktor brauchte wegen des der Brücke nachgeschalteten, selektiven Anzeigeverstärkers (s. u.) kein besonderer Wert gelegt werden. Die Amplitudenbegrenzung in der Schwingstufe des Generators erfolgte automatisch, indem dem Steuergitter der Schwingröhre eine mit einer Diode gewonnene Regelspannung zugeführt wurde. Alle Glieder dieser Regelschaltung waren fest eingestellt. Der Generator arbeitete also nicht bei allen Frequenzen in dem zur Erzeugung rein sinusförmiger Schwingungen günstigsten Zustand des Anschwingens. Immerhin blieb das Schwingungsbild auf dem Leuchtschirm einer Braunschen Röhre sinusförmig, was erfahrungsgemäß nur bei einem Klirrfaktor $< 10\%$ der Fall ist.

Bei Messungen mit dem *R-C*-Generator wurde nur das *R-C*-Glied variiert. Dadurch war eine exakte Frequenz-Eichung möglich.

Zur Eichung des *R-C*-Generators und zur Beobachtung der Frequenzkonstanz bauten wir einen quarzgesteuerten Sender für 10 kHz.

Der Fehler im Absolutwert der erregten Frequenz soll bei Einbau des Quarzes in eine vorgeschriebene Schaltung nach Angaben der Lieferfirma (Steeg und Reuter) $1 \cdot 10^{-4}\ \Delta\nu/\nu$ nicht übersteigen, Frequenzschwankungen sollen nicht größer als $1 \cdot 10^{-5}\ \Delta\nu/\nu$ sein. Außer der Grundfrequenz des Eichsenders

45) a) K. Bucher, T. F. T. **31**, 307 (1942).
b) K. Bucher, T. F. T. **31**, 309, Abb. 8 (1942).
c) K. Bucher, T. F. T. **31**, 311, Abb. 13 (1942).

46) Außer Anm. 45, s. z. B. H. Rothe-W. Kleen, Die Elektronenröhre als Schwingungserzeuger und Gleichrichter, 2. Aufl. (Leipzig 1948), s. S. 65 ff.

(10 kHz) standen durch Aussieben noch Oberwellen zur Verfügung: 50 bis 180 kHz.

Die Frequenzkonstanz des *R-C*-Generators überprüften wir nach dem Schwebungsverfahren (47).

Der *R-C*-Generator besaß folgende Eigenschaften:

Frequenzbereich: 90 Hz bis 420 kHz, unterteilt in 6 Bereiche.

Unsicherheit der Frequenzeichung, verursacht durch:

toten Gang des Kondensatorantriebs: 0,7 Skalenteile	$= 6 \cdot 10^{-4} \Delta\, \nu/\nu$
Frequenzgang während der Eichung	$= 1 \cdot 10^{-4} \Delta\, \nu/\nu$
begrenzte Absolutgenauigkeit der Normalfrequenzen	$= 1 \cdot 10^{-4} \Delta\, \nu/\nu$
insgesamt	$= 8 \cdot 10^{-4} \Delta\, \nu/\nu$

Frequenzkonstanz: Frequenzgang nach einstündiger Einbrennzeit des Generators während eines Tages bei konstanter Zimmertemperatur $0{,}6 \cdot 10^{-4} \Delta\, \nu/\nu$

III. 2) Der Anzeigeverstärker

In den Abgleichbedingungen der hier verwandten Brücke (Gl. [10a und b] sowie [14]) ist die Frequenz explizit nicht enthalten, jedoch ist die Brücke — ein verlustbehaftetes Dielektrikum in $C_M = \hat{G}$ (s. Abb. 2 u. 5) vorausgesetzt — exakt nur jeweils für eine Frequenz abgeglichen (48). Da zudem die Brücke in Schaltung 1 und 2 bei der Übertragung der Eingangsspannung an den Ausgang ausgesprochen als Hochpaß arbeitet, läßt sich die Abgleichempfindlichkeit durch einen selektiven Anzeigeverstärker erheblich verbessern. Wir bauten daher nach den von Feher und Kurtze (49) angegebenen Prinzipien einen selektiven *R-C*-Verstärker auf.

Der Anzeigeverstärker besaß folgende Eigenschaften:

Spannungsverstärkung: $U_A/U_E \simeq 5 \cdot 10^{+4}$ (U_E = Eingangs-, U_A = Ausgangsspannung des Verstärkers).

Bandbreite (50): $(\delta\, \nu/\nu_0) \cdot 100 \simeq 4\%$.

Selektion: Die Verstärkung war für die 1. Oberwelle einer abgestimmten Frequenz ν_0 etwa 100 mal schlechter als für die Frequenz $2\nu_0$.

Zur optischen Anzeige wurde an den Verstärker ein Kathodenstrahl-Oszillograph angeschlossen.

IV. Kontrollmessung an reinem Benzol

Das einwandfreie Arbeiten der gesamten Meßanordnung wurde durch eine Messung an reinem Benzol geprüft. Zugleich sollte so die resultierende Meßgenauigkeit (51) für tg δ in der Schaltung 1 und die erreichbare Absolutgenauigkeit der DK-Bestimmung festgestellt werden, da für Benzol die DK exakt bekannt und tg δ praktisch null ist (52). Das Benzol wurde in einer Füllkörperkolonne destilliert und über Natriumdraht getrocknet.

Tab. 1 gibt die Meßergebnisse für ε' und tg δ wieder.

Tabelle 1

DK- und tg δ-Messung an reinem Benzol bei verschiedenen Frequenzen. Temperatur des Benzols: 30,1° C

Frequenz in kHz	$C_N - C_A$	log $R_1 R_2$	R_3 Ohm	ε'_1 (53)	ε'_2 (53)	tg δ $\cdot 10^{+4}$
$0{,}316_2$	$83{,}84_2$	11	14	$2{,}30_0$	$2{,}25_6$	$8{,}4_3$
$0{,}562_3$	$83{,}89_0$	11	15	$2{,}30_1$	$2{,}25_7$	$5{,}0_6$
$1{,}000_0$	$83{,}89_5$	11	6	$2{,}30_1$	$2{,}25_7$	$1{,}1_4$
1,778	$83{,}90_4$	11	5,0	$2{,}30_1$	$2{,}25_7$	$0{,}5_3$
$3{,}16_2$	$83{,}90_4$	11	3,8	$2{,}30_1$	$2{,}25_7$	$0{,}2_3$
$5{,}62_3$	$83{,}91_3$	11	3,8	$2{,}30_2$	$2{,}25_8$	$0{,}1_3$
10,00	$83{,}92_0$	11	6,5	$2{,}30_2$	$2{,}25_8$	$0{,}1_2$
17,78	$83{,}92_2$	11	18,8	$2{,}30_2$	$2{,}25_8$	$0{,}2_0$
$31{,}6_2$	$83{,}84_0$	11	$41{,}_0$	$2{,}30_0$	$2{,}25_6$	$0{,}2_5$
$56{,}2_3$	$83{,}83_6$	11	$126{,}_0$	$2{,}30_0$	$2{,}25_8$	$0{,}4_3$
100,0	$83{,}84_0$	9	$2{,}6_2$	$2{,}30_0$	$2{,}25_6$	0,50
177,8	$83{,}87_5$	9	$9{,}9_0$	$2{,}30_1$	$2{,}25_7$	$1{,}0_7$
$316{,}_2$	$83{,}98_1$	9	$40{,}_0$	$2{,}30_3$	$2{,}25_9$	$2{,}4_0$
Genauigkeit in ε'				1,7%	2,2‰	

Die z. Z. wohl genauesten Werte für die DK von Benzol bei 30,0° C dürften sein: $\varepsilon' = 2{,}262$ (54) und $\varepsilon' = 2{,}2628$ (55).

Die Werte der letzten Spalte der Tabelle 1 — die „scheinbaren" tg δ-Werte des Benzols — zeigen, daß für die später mitgeteilten Messungen, bei denen tg δ-Werte der Größenordnung 10^{-1} und größere gemessen wurden, die hier erzielte Genauigkeit völlig ausreicht (56). Für die Messung kleinerer tg δ-Werte gilt folgende Überlegung: Den scheinbaren tg δ-Werten des Benzols entsprechen Fehlleitwerte parallel zu C_N. Diese Fehlleitwerte sind negativ und werden durch Fehlkapazitäten parallel zu den Widerständen R_1 und

47) Zinke, O., Hochfrequenz-Meßtechnik, 2. Aufl. (Leipzig 1947), s. S. 200 ff.

48) deshalb, weil ε' und ε'' verschieden und nichtlinear von der Frequenz abhängen.

49) Feher, K. und G. Kurtze, Frequenz, 4, 72 (1950).

50) Trägt man die Verstärkung bei konstanter Abstimmung des Verstärkers auf eine Frequenz ν_0 als Funktion der Frequenz ν der dem Verstärker zugeführten konstanten Eingangsspannung auf, so bezeichnet $\delta\, \nu$ bekanntlich die Breite dieser Kurve über der Frequenz für eine Ordinatenhöhe von 71% der Verstärkung bei $\nu = \nu_0$.

51) Unter der resultierenden Meßgenauigkeit für tg δ wollen wir den bei dieser Kontrollmessung aus den Fehlwinkeln sämtlicher Normale (Phasenwinkel der Widerstände, Verlustwinkel der Kondensatoren etc.) sich scheinbar ergebenden tg δ des Benzols verstehen (s. Tab. 1).

52) Aus der spezifischen Leitfähigkeit des Benzols, die in der Literatur mit $\varkappa \simeq 1 \cdot 10^{-18}$ Ohm^{-1} cm^{-1} (D'Ans und Lax, Taschenb. f. Chemiker u. Physiker, Berlin 1943, S. 1222) angegeben wird, kann man den tg δ-Wert des reinen Benzols abschätzen. Bei 10 kHz ist tg $\delta < 1 \cdot 10^{-10}$.

53) Erklärung im Text S. 130.

54) Hartshorn, L. und D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. London, (A) **123**, 664 (1929).

55) Le Fèvre, Trans. Faraday Soc. **34**, 1127 (1938).

56) Sie kann ohnehin, da R_3 selbst auch bei den tiefsten Frequenzen nicht genauer als auf 1‰ bekannt ist, nie besser als 1‰ werden.

R_2 verursacht (57). Da die Fehlkapazitäten für jedes Widerstandspaar R_1, R_2 ebenso konstant sind wie die Widerstände selbst, kann man an den gemessenen Leitwerten G_N Korrekturen anbringen, die den Fehlleitwerten entsprechen. Für sie ist, da es sich um kleine Korrekturgrößen handelt, die in einem Blindversuch (58) ermittelte Größe von R_3 ausreichend, wie man aus [6] erkennt. Verwendet man — und das läßt sich bei der Messung kleiner tg δ-Werte leicht erreichen — bei der späteren Messung die gleiche Kombination $R_1 \cdot R_2$ wie im Blindversuch, so kann man von den gemessenen R_3-Werten einfach die Korrekturgrößen in R_3 subtrahieren. Dieses Verfahren wurde bei den späteren Messungen angewendet. So wird man auch für die kleinsten gemessenen Verlustwinkel noch eine Genauigkeit von etwa 5% in tg δ annehmen können.

Die mit ε'_1 und ε'_2 tabellierten DK-Werte des Benzols in Tab. 1 wurden mit zwei verschiedenen Werten der Leerkapazität C_o berechnet. ε'_1 wurde mit C_{o1} = 36,36 pF berechnet. Dieser C_o-Wert entstammte einer C_o-Bestimmung vor Einfüllen des Benzols in den Kondensator. Nach dieser C_o-Bestimmung wurde derKondensator geöffnet, Benzol eingefüllt, temperiert und gemessen. Das entspricht dem Verfahren, nach dem später alle ε'- und tg δ-Werte gewonnen wurden. Der Mittelwert von ε'_1, 2,301, weicht von dem Literaturwert um etwa 1,7% ab (59). ε'_2 wurde mit C_{o2} = 37,17 pF berechnet. Diesen Wert gewannen wir, indem wir die Leerkapazität nach der Messung am Benzol bestimmten. Dazu wurde das Benzol aus dem Kondensator verdampft, indem der Kondensator im Trockenschrank auf 100° C erwärmt wurde. Die C_o-Bestimmung erfolgte also, ohne daß zwischen ihr und der DK-Messung der Kondensator geöffnet wurde. Die Abweichung des Mittelwertes von ε'_2 von dem Literaturwert 2,262 beträgt etwa 0,22%. Sie entspricht damit der Eichgenauigkeit des Normalkondensators.

V. Fehlerabschätzung

Die folgende Fehlerrechnung kann nur die wesentlichen Fehlermöglichkeiten berücksichtigen (60). Ein Teil der Fehlergrößen ist frequenz- und temperaturunabhängig (z. B. Eichfehler), andere nicht (z. B. Einflüsse der Fehlwinkel der Normale). Die späteren Messungen erstrecken sich über mehrere Größenordnungen der tg δ-Werte und umfassen DK-Stufen von einem bis einigen hundert Prozent der Anfangs-DK. Schließlich haben wir je nach Frequenz und Größe von tg δ mit Schaltung 1 oder 2 gemessen, wodurch einige Fehlerquellen fortfallen, andere in den Vordergrund treten. In den folgenden Beispielen wird versucht, Anhaltspunkte für die Fehler in ε' und tg δ zu geben, ohne daß erschöpfend den Eigenheiten der einzelnen späteren Meßreihen Rechnung getragen werden kann. Wir berechnen daher den maximalen möglichen Gesamtfehler des Absolutwertes unserer Meßgrößen ε' und tg δ für jede Schaltung und werden andeuten, welche Möglichkeiten bestehen, den Maximalfehler in speziellen Meßreihen erheblich zu unterschreiten.

V. 1.) Fehlerrechnung zu den DK-Messungen

V. 1a) Berechnung für Schaltung 1

Allgemein gilt $\varepsilon' = C_N/C_o$; C_N und C_o werden durch Messung und nach [10a] bestimmt. Dann ergibt sich:

$$d\,\varepsilon' = (1/C_o)\,d\,C_N + (C_N/C_o^2)\,d\,C_o \qquad [18]$$

Für den prozentualen Fehler $(100/\varepsilon')\,d\,\varepsilon'$ gilt, wenn wir C_o in [18] ersetzen durch C_N/ε':

$$(100/\varepsilon')\,d\,\varepsilon' = (100/C_N)\,d\,C_N + (\varepsilon' \cdot 100/C_N)\,d\,C_o \qquad [19]$$

Die Größe dC_N

Den Hauptbetrag zu $d\,C_N$ liefern die Ungenauigkeiten des Normals C_N selbst, kurz als „Eichfehler" bezeichnet, und der zusammengefaßte Einfluß der Erdkapazität C_D und der Zeitkonstanten Θ des Widerstandes R_3. Diesen Einfluß wollen wir unter einer Fehlergröße $f(\Theta)$ zusammenfassen, die wir bestimmen müssen:

$$d\,C_N = \underbrace{(4{,}8 + 7{,}0 + 30{,}0)}_{\text{(Eichfehler, S. 126)}}\,10^{-3}\,\text{pF} + f(\Theta) \qquad [20]$$

Ferner gilt: $\hat{R}_3 = R_3\,(1 + i \cdot \omega \cdot \Theta) = R_3\,(1 + i \cdot \operatorname{tg}\varphi)$ [21]

mit $\operatorname{tg}\varphi = \omega \cdot \Theta$, φ = Phasenwinkel von $\hat{R}_3$.

Weiter gilt:

$$\hat{G}_3 = 1/\hat{R}_3 = G_3\,(1 - i\,\omega \cdot \Theta) \qquad [22]$$

57) Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die parallel R_1 bzw. R_2 liegenden Fehlkapazitäten gleich groß sind, und bezeichnen wir sie mit C_d. Dann berechnet man leicht, daß die Abgleichbedingung der Schaltung 1 unter Berücksichtigung der Erdkapazität C_D und der Fehlkapazitäten für den Realteil lautet:

$$G = G_N\,(1 - (\omega^2 \cdot C_d^2/G_1^2)\,\{1 + g\}),$$

mit $g = -(4 \cdot G_1/Q)\,(1 + C_D/2\,C_d)$ und unter Vernachlässigung (s. S. 125) von $\omega^2 \cdot (C_D + 2\,C_d)^2/Q^2$, da $\ll 1$. Da nun $C_D/2\,C_D \gg 1$ und da bei kleinen tg δ-Werten immer $2 \cdot G_2\,C_D/C_d \cdot Q \ll 1$, ergeben sich mit $G = G_N\,(1 - \omega^2 \cdot C_d^2/G_1^2)$ negative Leitwerte parallel zu C_N und G_N.

58) Bei abgeschaltetem C_M wurde C_A etwa so groß gewählt, wie $C_A + C_M = C_N$ im späteren Meßfall war, und dann die Korrekturgröße von R_3 bestimmt.

59) Die Differenzen $\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2$ und $C_{o2} - C_{o1}$ sind größer als die später in der Fehlerrechnung (s. u.) angegebenen entsprechenden Fehlergrößen. Systematische Versuche zur Reproduzierbarkeit der Leerkapazität zeigten nämlich, daß es sich hierbei um Fehler handelte, die besonders stark vom Fehlermittel abwichen.

60) Wir lassen z. B. Abweichungen vom Übersetzungsverhältnis 1:1 außer Betracht, da wir sie innerhalb der Eichgenauigkeit der Normale nicht feststellen konnten (s. Anm. 38). Der Einfluß von Erdkapazitäten bei hohen Frequenzen, wie er sich z. T. in der geringfügigen Streuung der $(C_N - C_A)$-Werte der Tab. 1 zeigt, wird ebenfalls nicht berücksichtigt: Dieser Fehler fällt nämlich gegenüber den anderen, später besprochenen kaum ins Gewicht. Die Fehlermöglichkeiten bei der Messung kleinster tg δ-Werte haben wir soeben bei der Messung am Benzol erläutert.

Da $\operatorname{tg}\varphi \ll 1$ und da wir nur eine Abschätzung der Fehlergröße erstreben, können wir weiterhin mit ausreichender Genauigkeit setzen: $G_3 = 1/R_3$.

Berücksichtigen wir schließlich noch die Erdkapazität C_D, so erhalten wir:

$$\hat{G}_3 = G_3\,(1 - i\cdot\omega\cdot\Theta) + i\cdot\omega\cdot C_D$$
$$= G_3 + i\cdot\omega\cdot(C_D - G_3\cdot\Theta). \qquad [23]$$

Wir nehmen nun, entsprechend den Angaben auf Seite 124 und 126, an:

a) $R_3 = 300$ Ohm; $\Theta = -2{,}3\cdot10^{-8}$ sec (kapazitive Phase von $\hat{R}_3$)
$C_D = 100$ pF.

Dann ist:

$$C_D - G_3\cdot\Theta = 175{,}_6 \text{ pF}.$$

b) $R_3 = 30$ Ohm, $\Theta = +2{,}3\cdot10^{-8}$ sec (induktive Phase von $\hat{R}_3$).

Dann ist:

$$C_D - G_3\cdot\Theta = -666 \text{ pF}.$$

Um die resultierende Streuung der Meßwerte durch beide Fehlerursachen kennenzulernen, ersetzen wir in (12) C_D durch $C_D - G_3\cdot\Theta = V$. Damit haben wir den durch die spezielle Ausführungsform des Widerstandsnormals und den durch die Erdkapazitäten bedingten Phasenfehler zusammengefaßt. Subtrahiert man nun [10a] von [12], so erhält man:

$$f(\Theta) = (G_1^2\cdot V)/(Q^2\,(1+\omega^2\cdot V^2/Q^2)) = G_1^2\cdot V/Q^2 \quad [24]$$

da $\omega^2\cdot V^2/Q^2 \ll 1$.

V sei entsprechend unserem Beispiel a) = 175 pF.

Mit $Q_{min} = 3{,}53\cdot10^{-3}$ Ohm^{-1} und $G_{1\max} = 1\cdot10^{-4}$ Ohm^{-1} erhalten wir den (kapazitiven) Maximalfehler

$$f(\Theta)_{\max} = -0{,}14 \text{ pF}.$$

Entsprechend dem Beispiel b) ist der induktive Maximalfehler mit den Werten $G_1 = 1\cdot10^{-4}$ Ohm^{-1}, $Q = 3{,}35\cdot10^{-2}$ Ohm^{-1} und $V = -666$ pF verknüpft. Wir erhalten:

$$f(\Theta)_{ind.} = +0{,}006 \text{ pF}.$$

In Zukunft vernachlässigen wir $f(\Theta)_{ind.}$. Es ist dann:

$$d\,C_{N\max} = 0{,}183 \text{ pF}.$$

Da $f(\Theta)$ bei kleineren Werten von G_1 quadratisch mit G_1 verläuft, haben wir aber fast durchweg mit dem dem „Eichfehler" entsprechenden Wert $d\,C_{N\min} = 4{,}2\cdot10^{-2}$ pF zu rechnen. Die ihm entsprechenden G_1-Werte werden insbesondere dann benötigt, wenn Substanzen mit geringen Verlusten und entsprechend kleiner DK-Stufe gemessen werden. Umgekehrt tritt der maximale Fehler von C_N immer dann auf, wenn die obere Grenze des tg δ-Meßbereiches der Schaltung 1 erreicht ist und auf Schaltung 2 umgeschaltet werden muß, d. h. bei relativ großer DK-Stufe. Wir sehen also hieran, wie sich die relativen Fehler unserer Meßgröße u. U. kleinhalten lassen.

Die Größe $d\,C_o$

Es gilt:

$$d\,C_o = \underbrace{0{,}005\cdot C_o}_{\text{s. S. 127 „Reproduzierbarkeit"}} + \underbrace{C_o\cdot\alpha'\cdot(t_2 - t_1)}_{\text{s. S. 127 Anm. 43) Temperaturgang von } C_o} + \underbrace{\text{„Eichfehler"}}_{\text{entsprechend den Eichfehlern von } C_N,\text{ mit denen die Bestimmung von } C_o \text{ belastet ist}}.$$

Alle einzelnen Fehlergrößen von C_o sind schon früher ausführlich behandelt worden. Wir können daher jetzt $d\,\varepsilon'$ nach [18] berechnen. Nachstehende Tab. 2 gibt die prozentualen DK-Fehler, aufgeschlüsselt nach ihrer Entstehungsursache, wieder. Die eingeklammerten Zahlen entsprechen den DK-Fehlern, die bei Messungen mit Schaltung 2 auftreten. Der Berechnung lagen folgende Annahmen zugrunde:

$\varepsilon' = 6$, $C_o = 15$ pF, $C_N = 90$ pF, $G_1 = 1\cdot10^{-4}$ Ohm^{-1}. $G_3 = 3{,}3\cdot10^{-3}$ Ohm^{-1}, $t_1 = +20°$ C, $t_2 = -50°$ C bzw. $+150°$ C, $\omega = 1\cdot10^6$ sec^{-1}. Diesen Werten entspricht $\operatorname{tg}\delta = 3{,}15\cdot10^{-2}$.

Tabelle 2

Prozentuale Fehler der DK-Bestimmung und ihre Ursache

Ursache	Fehler	
	$d\,C_N(100/\varepsilon')(\partial\varepsilon'/\partial C_N)$	$d\,C_o(100/\varepsilon')(\partial\varepsilon'/\partial C_o)$
„Eichfehler"	$0{,}046_5$ (0,046$_5$)	0,279 (0,279)
$f(\Theta)$	$-0{,}15_7$ (1,33 [Umschaltfehler]).	
Reproduzierbarkeit v. C_o	—	0,50 (0,50)
Temperaturgang von C_o	—	−1,38 (bei +150° C) +0,74 (bei − 50° C)

Gesamtfehler $\dfrac{100\cdot\Delta\,\varepsilon'}{\varepsilon'}$ bei + 20° C

in Schaltung 1:	in Schaltung 2:
0,98%	**2,16%**

Wie man sieht, verursacht der Temperaturgang von C_o den größten Fehler. Da dieser, ebenso wie der durch $f(\Theta)$ verursachte Fehler, ein systematischer Fehler ist, wurde er mit Vorzeichen (61) versehen. Der Temperaturfehler verschwindet bei + 20° C, der Temperatur, bei der die C_o-Bestimmung erfolgte. Bei anderen Temperaturen kann er, da er linear mit der Temperatur geht, leicht berücksichtigt werden.

Die Summierung aller temperaturunabhängigen Fehler ergibt einen Gesamtfehler von annähernd 1%. Dieser Gesamtfehler entspricht bei allen Frequenzen, und, wenn man den Fehler des Temperaturganges von C_o eliminiert, auch bei allen Temperaturen der erreichten Genauigkeit in der Absolutbestimmung der Dielektrizitätskonstanten. Der $f(\Theta)$ entsprechende maximale systematische Fehler in ε' tritt in den meist etwa 300 Meßpunkten umfassenden $\varepsilon'(t)$-Kurven einer Dispersionsmessung tatsächlich nur etwa 4mal in Erscheinung. Ähnliches gilt für den recht großen Fehler von 1,33%, der beim Umschalten der Brücke von Schaltung 1 auf Schaltung 2 auftritt. Messungen mit der Schaltung 2 waren nur im Temperatur- und Frequenzbereich des tg δ-Maximums erforderlich. So sind insbesondere bei kleinen tg δ-Werten die kleinsten und größten DK-Werte eines Temperatur-Frequenz-Feldes der DK immer nur mit der Schaltung 1 gemessen worden. In der Bestimmung der DK-Stufe ist so nie der Umschaltfehler von 1,33% enthalten.

Für eine Meßreihe an einem einmal in den Meßkondensator eingefüllten Dielektrikum stellen die zufälligen, durch C_o bedingten Fehler in der zweiten Spalte der Tab. 2 Konstanten dar, die systematischen

61) Zwecks Korrektur ist der Fehler zur Meßgröße zu addieren. Bei negativem Vorzeichen wird also die Meßgröße ohne Berücksichtigung des systematischen Fehlers zu groß angegeben.

Fehler lassen sich leicht berücksichtigen. Die zu erwartende Streuung der Meßwerte hängt dann nur noch von den C_N entsprechenden „Eichfehlern" ab und beträgt rund $0{,}5^0/_{00}$. Die Stellenzahl der in den Ergebnissen (s. u.) mitgeteilten Messungen wurden der zu erwartenden Streuung der Meßwerte entsprechend eingesetzt. Der relative Verlauf der einzelnen Meßkurve, d. h. ihre Form, besitzt also diese viel höhere relative Genauigkeit.

V. 1b) Berechnung für die Schaltung 2

Berücksichtigen wir die Zeitkonstante des parallel zu C_N geschalteten Widerstandes R_3, so ändert sich die Abgleichbedingung für C. An Stelle von (15) gilt dann:

$$C = C_{N(2)} - C_{N(1)} + G_{3(1)} \cdot \Theta_1 - G_{3(2)} \cdot \Theta_{(2)} \quad [25]$$

(Für die Indices in [25] gilt die bei [15] gegebene Erklärung.)

Bei einem Teil der DK- und tg δ-Messungen haben wir C_N mit Schaltung 1 und Schaltung 2 gemessen. Bei diesen Vergleichsmessungen waren die mit der Schaltung 1 gemessenen C_N-Werte immer um den durch $f(\Theta)$ verursachten Fehler falsch. Die Differenz der nach beiden Verfahren gemessenen Werte — im Mittel 1,2 pF — entspricht der Summe der Fehler, mit denen ein Vergleich der nach beiden Verfahren gewonnenen DK-Werte belastet ist. Also:

$$G_{3(1)} \cdot \Theta_{(1)} - G_{3(2)} \cdot \Theta_{(2)} + f(\Theta) = 1{,}2 \text{ pF}.$$

Der entsprechende prozentuale DK-Fehler wurde in Tab. 2 als Umschaltfehler aufgenommen.

V. 2) Fehlerrechnung für tg δ

V. 2a) Berechnung für Schaltung 1

Entsprechend [4] und [10b] gilt für tg δ:

$$\text{tg } \delta = G/\omega \cdot C = 1/(\omega \cdot C_N S_1).$$

Die Fehler in ω und C_N sind hinreichend bekannt, S_1 berechneten wir nach [6]

$$S_1 = (R_1 \cdot R_2)/R_3 + R_1 + R_2.$$

Da $d\,R_3 \gg d\,R_1 = d\,R_2$, vernachlässigen wir die Fehler in R_1 und R_2. Dann gilt:

$$d\,S_1 = f'(\Theta) + \frac{(\partial\, S_1)}{(\partial\, R_3)} \cdot d\,R_3 \qquad [26]$$

Für $f'(\Theta)$ in [26] ist zu setzen:

$$f'(\Theta) = S_1 \cdot \omega^2 \cdot V^2/Q^2,$$

entsprechend [13] und der in der Fehlerrechnung zu ε' gegebenen Erklärung für V. Mit den gleichen Größen die der Berechnung der Tab. 2 zugrunde lagen, erhalten wir:

$$d\,S_1 = \underbrace{3{,}53 \cdot 10^{+2}\,\text{Ohm}}_{\text{„Eichfehler"}} + \underbrace{8{,}69 \cdot 10^{+2}\,\text{Ohm}}_{f'(\Theta)}, \quad d\,\omega = 7{,}9 \cdot 10^{+2}\ [\text{sec}^{-1}],$$

$$d\,C_N = \underbrace{4{,}18 \cdot 10^{-2}\,\text{pF}}_{\text{„Eichfehler"}} - \underbrace{0{,}141\,\text{pF}}_{f(\Theta)}.$$

V. 2b) Berechnung für Schaltung 2

Nach [4], [15] und [16] wird tg δ bei Messungen mit Schaltung 2 berechnet aus:

$$\text{tg } \delta = \frac{R_{3(1)} - R_{3(2)}}{R_{3(1)}\, R_{3(2)} \cdot \omega \cdot (C_{N(2)} - C_{N(1)})} \qquad [27]$$

Die Fehler in ω und $(C_{N(2)} - C_{N(1)})$ haben wir schon angegeben. Die Zeitkonstante von $\hat{R}_3$ beeinflußt in Schaltung 2 nur die C_N-Werte, nicht die R_3-Werte. Die Differenz $R_{3(1)} - R_{3(2)}$ beträgt, entsprechend den schon früher angegebenen Werten unseres Beispiels, 3,00 $\pm$ 0,01 Ohm.

Die prozentualen Fehler der tg δ-Bestimmungen sind in Tab. 3 wieder getrennt nach ihrer Entstehungsursache aufgeführt. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich wieder auf die Fehler, die bei Messungen mit der Schaltung 2 auftreten.

Die größten Fehler in Schaltung 1 sind dem Einfluß der Zeitkonstanten des Widerstands $\hat{R}_3$ zuzuschreiben. Die beiden Maximalfehler $f(\Theta)$ und $f'(\Theta)$ können nur gleichzeitig auftreten und kompensieren sich teilweise. In der Schaltung 2 ist das nicht der Fall, da die Zeitkonstante von $\hat{R}_3$ bei der Substitutionsmessung nur C_N verfälscht. Für tg δ-Werte $< 1 \cdot 10^{-2}$ und $> 1 \cdot 10^{-3}$ sind im wesentlichen nur die Eichfehler maßgebend (insgesamt 0,22%), und für die kleinsten Verlustwinkel ($< 1 \cdot 10^{-3}$) gilt unsere auf Seite 130 ff. gemachte Annahme (5% Fehler).

In Schaltung 1 beträgt die zu erwartende Streuung der Meßpunkte einer homogenen Meßreihe etwa $2{,}3^0/_{00}$, in Schaltung 2 dagegen etwa $4{,}6^0/_{00}$ (s. S. 132 links oben).

VI. Herstellung der Meßproben

VI. 1) Substanzen

Benzylbenzoat

Technisch reines Benzylbenzoat wurde im Vakuum fraktioniert destilliert und die Mittelfraktion, die bei

Tabelle 3

Prozentuale Fehler in tg δ und ihre Ursache

Ursache	Fehler		
	$\frac{100}{\text{tg}\,\delta} \cdot \frac{\partial\,\text{tg}\,\delta}{\partial\, C_N}\, d\,C_N$	$\frac{100}{\text{tg}\,\delta} \cdot \frac{\partial\,\text{tg}\,\delta}{\partial\, S_1}\, d\,S_1$	$\frac{100}{\text{tg}\,\delta} \cdot \frac{\partial\,\text{tg}\,\delta}{\partial\, \omega}\, d\,\omega$
„Eichfehler"	$0{,}046_5 (0.046_5)$	0,100(0,333)	0,079(0,079
$f(\Theta)$	$+ 0{,}15_7$ —	— —	— —
$f'(\Theta)$	— —	$0{,}24_6$(0,00)	— —
$f(\Theta) + G_{3(2)} \cdot \Theta_{(2)} - G_{3(1)} \cdot \Theta_{(1)}$	(1,33)		

Maximaler Gesamtfehler $100 \cdot \Delta\text{tg}\delta/\text{tg}\delta$ für alle Temperaturen und Frequenzen

Schaltung 1: **0,315%** Schaltung 2: **1,79%**

einem Druck von 1 mm Hg zwischen 120 und 125° C überging, verwendet. Sie enthielt, wie die Titration einiger Proben in absolutem Methylalkohol mit absolut methylalkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein ergab, $0{,}63_3$ Gewichtsprozente $= 1{,}1_0$ Mol-Prozente Benzoesäure.
Dichte bei 20° C: 1,1182 g / cm³, Brechungsindex: $n_{D\ 20°} = 1{,}5589$.

Diphenylmethan

Technisch reines Diphenylmethan wurde 4mal aus n-Hexan umkristallisiert, filtriert und die Mutterlauge durch Nachspülen mit eisgekühltem *n*-Hexan entfernt. Die über Paraffinschnitzeln im Vakuum getrocknete, schneeweiße Substanz wurde zur Probenherstellung verwandt.
Dichte bei 30° C: 0,9982 g / cm³; $n_{D\ 30°} = 1{,}5732$.

Polyvinylacetat

Wir verwendeten Polyvinylacetat der Firma A. Wacker, Sorte B 1000. Die Substanz wurde in einem Starmixgerät unter Zugabe fester Kohlensäure (zur Kühlung) gemahlen und anschließend gesiebt. Die staubfeine, pulverisierte Substanz wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und später zur Probenherstellung verwandt. Das Molekulargewicht ergab sich aus der spezifischen Viskosität η_s verdünnter Lösungen in Aceton bei 20° C unter Verwendung von Messungen Staudingers (62) zu 117 000.

Polystyrol

Polystyrol III der BASF. wurde, wie oben beim Polyvinylacetat beschrieben, gemahlen, gesiebt, getrocknet und später zur Herstellung der Meßproben verwandt. Für die Sorte Polystyrol III geben die Hersteller ein mittleres Molekulargewicht von 180 000 an.

Die Molekulargewichte der verwendeten hochpolymeren Substanzen sind also in beiden Fällen so groß, daß die dielektrischen Eigenschaften der Substanzen unabhängig vom Molekulargewicht sein sollten (63).

VI. 2) *Herstellung der Mischproben*

Die Meßproben mit niedrigem Gehalt an hochpolymerer Substanz wurden durch Auflösen des Hochpolymeren in der niedermolekularen Substanz hergestellt.

Dem gewünschten späteren Mischungsverhältnis entsprechend wogen wir die reinen Substanzen auf der Analysenwaage in einen 200 ml fassenden Erlenmeyerkolben ein, verschlossen den Kolben mit einem Korken und stellten ihn in den auf etwa 100° C einregulierten Trockenofen. Dabei schmolz die niedermolekulare Mischungskomponente, und wir erhielten unter gelegentlichem Umschwenken des Kolbens im Verlaufe eines Tages eine homogene Lösung.

Das Verfahren war anwendbar bei Mischungen bis zu 20 Mol-%*) Polyvinylacetat und 25 Mol-% Polystyrol.

Bei höherem Gehalt an hochpolymerer Substanz versagt das eben beschriebene Verfahren, da die entstehende Lösung zu viskos ist, um durch Umschwenken homogenisiert zu werden. Daher wurden die beiden Komponenten in festem Zustand als feine Pulver miteinander durch Verreiben im Mörser gemischt. Man muß allerdings die beiden Substanzen weit unterhalb des Schmelzpunktes der niedermolekularen Komponente miteinander vermischen, da sonst auch im festen Zustand die gegenseitige Lösung beginnt, bevor man die Pulver genügend vermischt hat. Wir verfuhren wie folgt:

Auf der Analysenwaage wogen wir in ein Glas *A* die pulverförmige hochpolymere Substanz, in ein Glas *B* die niedermolekulare Substanz in fester oder flüssiger Form ein. (Diphenylmethan, $F_p = 27°$ C, läßt sich in festem Zustand als Pulver gut abwägen, Benzylbenzoat, $F_p = 21°$ C, wurde besser als Flüssigkeit abgewogen.) Glas *A* verschlossen wir und stellten es in flüssige Luft. Eine Porzellanreibschale nebst Pistill wurde so lange mit flüssiger Luft besprengt, bis diese darin schließlich alsFlüssigkeit ruhig abdampfte. In die so tiefgekühlte, leere Reibschale füllten wir die gewogene niedermolekulare Substanz ein. Handelt es sich dabei um festes Diphenylmethan, so war die weitere Behandlung einfach. Nach einigem Verrühren in der Reibschale hatte das Diphenylmethan deren Temperatur angenommen. Jetzt gaben wir die tiefgekühlte hochpolymere Substanz aus Glas *A* zu und vermischten beide Substanzen miteinander durch Verreiben mit dem Pistill. Mischgut und Mischeinrichtung waren so kalt, daß wir unbesorgt 15 min rühren konnten. Die vermischten Substanzen beschlugen und vermischten sich natürlich mit Reif. Deshalb überführten wir sie noch kalt und pulverförmig in vorgekühlte Petrischalen und stellten sie in einen Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd. Der evakuierte Exsi cator wurde 14 Tage in den Kühlschrank gestellt. (Fließen die Proben einmal zusammen, und das geschieht unter Umständen schon bei Zimmertemperatur, so ist es hoffnungslos, das Kondenswasser isotherm zu evaporieren.) Danach waren die Substanzen zur Herstellung dielektrischer Proben bereit. Beim späteren Aufschmelzen erhielten wir optisch völlig homogene, schlierenfreie Proben.

Die Gläser *A* und *B* wurden, ebenfalls nach Trocknen im Exsiccator, zurückgewogen. Das Mischungsverhältnis berechneten wir aus den verschiedenen Wägungen unter der Annahme, daß die Substanzverluste beim Mischen (Anhaften der Substanzen an der Wand der Reibschale) für beide Mischungskomponenten prozentual gleich groß seien.

Flüssiges Benzylbenzoat aus Glas *B* in die tiefgekühlte Reibschale gefüllt, erstarrte zunächst als amorphes Glas. In der sich an der Luft langsam erwärmenden Reibschale wandelt das Glas sich in eine viskose Flüssigkeit um, die, eventuell mit einem bereitgehaltenen winzigen Benzylbenzoat-Kristall geimpft, kristallin erstarrt und sich dann leicht pulverisieren läßt. Anschließend verfuhren wir wie oben beschrieben.

Das Einbringen der fertig gemischten Substanzen in den Meßkondensator wurde schon (s. S. 127 ff.) beschrieben.

62) Staudinger, J. prakt. Chem., N. F. **155**, 277 (1940). Das Verhältnis η_s/c, c = Konzentration in g/l, ist dort als Funktion des Polymerisationsgrades von Polyvinylacetaten verschiedenster Herkunft tabelliert. Wir benutzten diese Tabellen zur Interpolation unseres Molekulargewichtes.

63) Würstlin, F., Kolloid-Z. **110**, 71 (1948); Kolloid-Z. **120**, 102 (1950).

*) Die Molprozente hochpolymerer Substanz beziehen sich stets auf das Molgewicht der monomeren Einheit.

VII. Hilfsmessungen

(*Messung der Brechungsindices und Dichten*)

Für die spätere Berechnung der Dipolmomente mußten auch die Brechungsindices und Dichten der Meßproben bei verschiedenen Temperaturen bekannt sein. Die Brechungsindices wurden mit einem Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss-Opton bestimmt (Genauigkeit $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ in n_D). Reine hochpolymere Substanzen und konzentrierte Lösungen derselben wurden zur Messung — unter Umständen bei + 150° C — auf das Prisma des Refraktometers aufgeschmolzen.

Die Dichten der reinen niedermolekularen Substanzen und der Lösungen hochpolymerer Substanzen bis zu einer Konzentration von 60 Mol-Proz. Polyvinylacetat und 50 Mol-Proz. Polystyrol bestimmten wir in Abhängigkeit von der Temperatur in Pyknometern von etwa 15 ccm Inhalt. Die relative Genauigkeit dieser Dichtemessungen beträgt $1 \cdot 10^{-4}$ $\Delta d/d$. Die Dichten von Lösungen mit höherem Gehalt an hochpolymerer Substanz wurden nicht gemessen, sondern interpoliert. Dazu bestimmten wir die Dichten der reinen hochpolymeren Substanzen nach dem archimedischen Prinzip, allerdings nur auf etwa 1 % genau.

C. Meßergebnisse

Die Tabellen 5 bis 11 enthalten einige repräsentative numerische Ergebnisse der DK- und tg δ-Messungen. Der Temperaturbereich erstreckt sich maximal von — 50° C bis + 150° C. Der Frequenzbereich ist logarithmisch (64) in vier Frequenzen pro Dekade unterteilt, beginnend bei 177,8 Hz ($\log \nu = 2{,}250$) und endend bei 316,2 kHz ($\log \nu = 5{,}500$). Die Temperaturangaben sind auf 0,1° C genau, die Frequenzdaten auf $1‰$. Die Stellenzahl der Werte entspricht der nach der Fehlerrechnung in den einzelnen homogenen Meßreihen zu erwartenden Streuung der Meßwerte. Da die Absolutgenauigkeiten vor allem der mit Schaltung 2 gemessenen Werte geringer sind, kennzeichneten wir in den Tabellen die mit Schaltung 2 gemessenen Werte durch ein nachgestelltes „s". Insgesamt enthalten die ausführlichen Tabellen (65) etwa 4500 Meßwerte.

Anschließend folgen in den Tabellen 12 bis 15 die gemessenen Brechungsindices und Dichten in Abhängigkeit von der Temperatur, beide auf etwa $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ genau.

Bei allen weiteren Zahlenangaben wird die erreichte Genauigkeit entweder gesondert vermerkt oder durch die letzte, nicht zeilenhaltende Ziffer angedeutet.

Den Tabellen schließen sich graphische Darstellungen an, die eine Auswahl der im Dispersionsgebiet der DK durchgeführten Messungen bringen. Für jede Substanz wird in vier Abbildungen Temperatur- und Frequenzverlauf sowohl von ε' wie von tg δ gezeigt. Dabei wurden der Übersichtlichkeit halber nur etwa ein Drittel der nach den Tabellen möglichen Kurven gezeichnet. Auf eine Wiedergabe von ε' und tg δ über der Temperatur- und Frequenz-Fläche in räumlicher Darstellung verzichten wir hier, da die bei der Parameteränderung sich ergebenden Änderungen des Kurventyps hierin nicht so leicht zu erkennen sind.

Von den reinen niedermolekularen Substanzen und den Mischungen mit kleinem Molenbruch des Hochpolymeren wurden keine Dispersionskurven aufgenommen. Das ist durch die zur Herstellung der Mischproben getroffene Auswahl der niedermolekularen Substanzen bedingt. Wir mußten uns für solche Stoffe entscheiden, die bei Zimmertemperatur in fester Form vorliegen (66). Nun lassen sich zwar Benzylbenzoat und Diphenylmethan als Flüssigkeiten relativ leicht unterkühlen, doch war es unmöglich, diesen Zustand zur Durchführung der Messungen bei tiefen Temperaturen über ausreichend lange Zeiten aufrechtzuerhalten (67).

Abb. 9 zeigt einen Versuch, die Frequenzdispersion des unterkühlten, reinen Benzylbenzoats zu erfassen. Dabei ist die zeitliche Reihenfolge, in der bei — 50,8° C die einzelnen Meßpunkte gewonnen wurden, gegenläufig zur Frequenz. Der theoretisch unmögliche DK-Abfall mit sinkender Frequenz (s. · ε' (log ν) bei — 50,8° C) zeigt die beginnende Kristallisation an, die bei der bei — 38° C gemessenen Kurve vollständig

64) Da sich für graphische Darstellungen und rechnerische Behandlung der Ergebnisse ein logarithmisches Frequenzmaß empfiehlt, legten wir vor Beginn unserer Messungen den oben mitgeteilten, äquidistanten logarithmischen Maßstab fest. Bei den ersten Messungen wurde allerdings noch eine etwas andere Frequenzeinteilung verwandt (s. Tab. 5, 6 und 7).

65) s. Dissertation.

66) s. S. 133 ff.

67) Die Abkühlung und Temperierung der Meßzelle auf — 50° C dauert etwa vier Stunden, die Aufnahme einer Frequenzkurve bei konstanter Temperatur $^3/_4$ bis 1 Stunde. Wir haben stets die Frequenzvariation bei konstanter Temperatur gemessen.

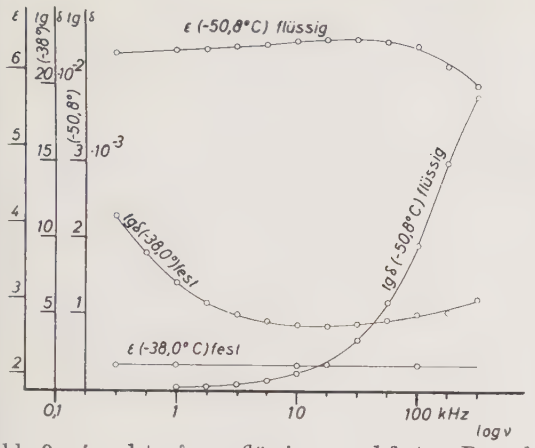


Abb. 9. ε' und tg δ von flüssigem und festem Benzylbenzoat

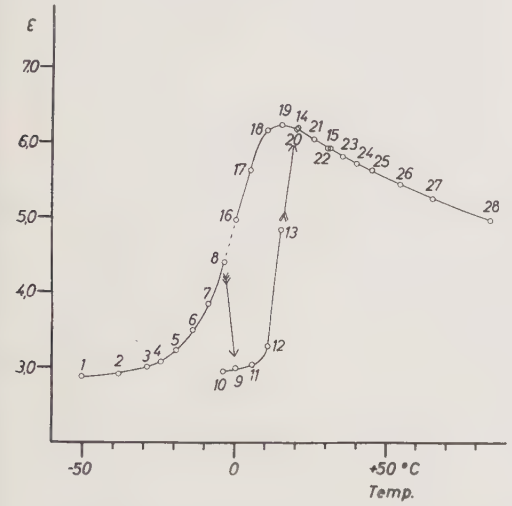


Abb. 10. System Polyvinylacetat-Diphenylmethan. 75,9 Mol% Polyvinylacetat; ν = 1 kHz. DK-Änderung bei der Kristallisation von Diphenylmethan. (Die Zahlen unter den Meßpunkten entsprechen der zeitlichen Reihenfolge der Messungen)

geworden ist. Abb. 10 erläutert den gleichen Vorgang, die Auskristallisation des Diphenylmethans aus einer Mischung, am DK-Verlauf der Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur. Da schon bei diesen Mischungen Schwierigkeiten durch Kristallisation auftraten, wenngleich sich durch entsprechende Versuchsführung noch auswertbare Kurven erzielen ließen, mußte auf vollständige Durchmessung von Mischungen mit höherem Diphenylmethangehalt verzichtet werden.

C. I. *Tabellierte Meßergebnisse*

In Tab. 4 sind die Mol-Prozente der stärker polaren Komponente und die den Einwaagen entsprechende Unsicherheit der Zusammensetzung der Mischung (68) angegeben. Diese Bezeichnung der Substanzen wird im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten. Substanzen, deren DK-Dispersion gemessen wurde, sind in Tab. 4 fettgedruckt.

68) Zu berücksichtigen ist, daß z. B. das reine Benzylbenzoat noch 1‰ Benzoesäure und Benzylalkohol enthält.

Tabelle 4

Zusammenstellung der reinen Substanzen und Mischungen, an denen Messungen vorgenommen wurden

System Polyvinylacetat / Diphenylmethan						
Mol-% Polyvinylacetat						
100,0	**88,71** ± 0,4	**75,9** ± 0,2	60,84 ± 0,005	45,82 ± 0,005	18,17 ± 0,01	10,105 ± 0,01
		4,648 ± 0,001		0,00		

System Benzylbenzoat / Polystyrol					
Mol-% Benzylbenzoat					
0,00	**6,38** ± 0,04	**10,92** ± 0,04	**24,54** ± 0,04	**49,348** ± 0,005	74,94 ± 0,01
	89,76 ± 0,05		100,0		

Tabelle 5

Reines Polyvinylacetat B 1000
ε' in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

log ν	Temperatur (° C)								
	−34,3	−24,9	−19,9	−15,1	−10,2	−5,2	+0,3	+10,0	+25,5
2,25	3,074								3,090
2,50	3,064								3,083
2,75	3,060								3,076
3,00	3,055	3,057	3,059	3,061	3,066	3,064	3,067	3,072	3,070
3,25	3,049								3,063
3,50	3,042								3,057
3,75	3,037								3,050
4,00	3,031	3,034	3,036	3,038	3,040	3,042	3,044	3,048	3,044
4,25	3,024								3,037
4,50	3,012								3,030
4,75	3,006								3,023
5,00	3,001	3,008	3,010	3,011	3,013	3,014	3,016	3,020	3,014
5,25	2,998								3,006
5,50	3,031								2,999

log ν	Temperatur (° C)								
	+19,7	+25,0	+30,1	+35,0	+40,0	+44,9	+50,1	+55,0	+60,1
2,60	3,076	3,084	3,092	3,107	3,154	3,243	3,420	3,735	4,410
2,80	3,071	3,078	3,085	3,100	3,140	3,216	3,362	3,616	4,139
3,00	3,066	3,073	3,081	3,092	3,129	3,194	3,316	3,518	3,927
3,20	3,060	3,067	3,074	3,084	3,116	3,171	3,271	3,435	3,751
3,60	3,049	3,055	3,061	3,069	3,094	3,135	3,206	3,314	3,527
3,80	3,044	3,050	3,054	3,062	3,085	3,124	3,181	3,269	3,438
4,00	3,038	3,045	3,049	3,055	3,077	3,106	3,156	3,232	3,365
4,20	3,033	3,039	3,043	3,049	3,068	3,092	3,137	3,199	3,307
4,60	3,021	3,036	3,029	3,035	3,050	3,069	3,101	3,143	3,215
4,80	3,018	3,020	3,023	3,027	3,040	3,057	3,085	3,122	3,182
5,00	3,009	3,013	3,018	3,021	3,032	3,046	3,073	3,102	3,150
5,20	3,003	3,008	3,011	3,019	3,025	3,036	3,059	3,086	3,124
5,60	2,997	3,001	3,004	3,009	3,017	3,028	3,025	3,053	3,095

Fortsetzung von Tabelle 5

log ν	Temperatur (° C)					
	65,0	70,1	75,0	80,1	85,1	90,3
2,60	5,619	7,249	7,754	7,756	7,639	7,535
2,80	5,100	6,615	7,550	7,702	7,622	7,527
3,00	4,680	6,016	7,219	7,610	7,591	7,517
3,20	4,311	5,394	6,690	7,425	7,538	7,497
3,60	3,785	4,509	5,528	6,712	7,286	7,413
3,80	3,694	4,198	5,014	6,168	7,019	7,319
4,00	3,567	3,911	4,600	5,594	6,612	7,155
4,20	3,470	3,775	4,253	5,058	6,082	6,890
4,60	3,317	3,516	3,786	4,262	5,003s	5,888s
4,80	3,261	3,410	3,626	3,988	4,492s	5,293s
5,00	3,216	3,333	3,508	3,791	4,215s	4,855s
5,20	3,178	3,275	3,416	3,641	3,937s	4,401s
5,60	3,101	3,194	3,296	3,472	3,521s	3,782s

log ν	Temperatur (° C)				
	90,5	106,7	120,3	135,0	149,6
2,25	7,553	7,141	6,851	6,583	6,325
2,50	7,553	7,137	6,835	6,551	6,293
2,75	7,550	7,133	6,834	6,524	6,282
3,00	7,541	7,132	6,818	6,508	6,247
3,25	7,525	7,129	6,814	6,499	6,244
3,50	7,484	7,125	6,810	6,494	6,234
3,75	7,413	7,122	6,807	6,490	6,228
4,00	7,255	7,111	6,805	6,488	6,224
4,25	6,947	7,101	6,801	6,486	6,207
4,50	6,412	7,047	6,790	6,489	6,204
4,75	5,859s	6,954s	6,778	6,496	6,203
5,00	5,020s	6,816s	6,751s	6,488	6,202
5,25	4,415s	6,449s	6,709s	6,490	6,203
5,50	4,199s	6,118s	6,584s	6,503s	6,212

Tabelle 6

Reines Polyvinylacetat B 1000
$tg\,\delta \cdot 10^{+2}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

log ν	Temperatur (° C)								
	—34,3	—24,9	—19,9	—15,1	—10,2	—5,2	+0,3	+10,0	+25,5
2,25	0,247								0,627
2,50	0,403								0,518
2,75	0,416								0,540
3,00	0,450	0,453	0,457	0,454	0,455	0,459	0,463	0,482	0,555
3,25	0,474								0,566
3,50	0,512								0,585
3,75	0,529								0,598
4,00	0,540	0,555	0,557	0,558	0,559	0,561	0,564	0,574	0,617
4,25	0,537								0,632
4,50	0,543								0,665
4,75	0,528								0,691
5,00	0,502	0,553	0,577	0,597	0,617	0,631	0,647	0,671	0,713
5,25	0,470								0,722
5,50	0,441								0,739

Fortsetzung von Tabelle 6

log ν	Temperatur (° C)							
	+19,7	+25,0	+30,1	+35,0	+40,0	+44,9	+50,1	+55,0
2,20	0,707							
2,60	0,560	0,572	0,648	0,841	1,546	3,168	6,846	13,09
2,80	0,552	0,564	0,640	0,801	1,416	2,766	5,878	11,13
3,00	0,550	0,562	0,628	0,771	1,301	2,456	4,978	9,41
3,20	0,586	0,598	0,657	0,793	1,276	2,270	4,410	8,17
3,60	0,608	0,619	0,664	0,770	1,143	1,864	3,348	5,90
3,80	0,621	0,629	0,671	0,765	1,095	1,576	2,945	5,04
4,00	—	0,646	0,681	0,767	1,058	1,589	2,625	4,339
4,20	0,555	0,661	0,692	0,771	1,028	1,480	2,352	3,758
4,60	0,688	0,699	0,731	0,800	1,003	1,341	1,955	2,920
4,80	0,704	0,721	0,745	0,813	0,997	1,296	1,823	2,623
5,00	0,718	0,734	0,758	0,827	0,990	1,254	1,705	2,374
5,20	0,730	0,751	0,777	0,850	0,995	1,231	1,626	2,193
5,60	0,779	0,812	0,844	0,958	1,069	1,302	1,459	1,864

log ν	Temperatur (° C)						
	+60,1	+65,0	+70,1	+75,0	+80,1	+85,1	+90,3
2,60	22,09	25,93	18,18	8,09	3,570	1,818	1,417
2,80	19,63	25,93	22,05	11,51	5,04	2,409	1,477
3,00	17,04	24,56	25,13	15,71	7,25	3,382	1,800
3,20	15,00	23,23	27,79	21,57	11,16	5,25	2,645
3,60	10,71	18,05	25,67	27,72	20,24	10,96	5,48
3,80	9,02	15,10	23,13	28,00	24,57	15,25	7,94
4,00	7,58	12,77	20,51	26,72	27,51	20,13	10,26
4,20	6,45	10,71	17,35	24,37	28,32	25,03	15,78
4,60	4,71	7,54	12,35	18,46	25,05	28,32s	25,19s
4,80	4,09	6,37	10,30	15,63	22,13	27,56s	28,12s
5,00	3,533	5,40	8,60	13,05	18,94	24,75s	28,23s
5,20	3,123	4,63	7,22	10,91	16,04	22,01s	27,18s
5,60	2,550	3,599	5,31	7,89	10,48	16,92s	20,51s

log ν	Temperatur (° C)					
	+95,1	+100,0	+105,1	+109,9	+119,9	+140,1
2,60	1,726	2,181	3,552	3,94	14,45	84,1
2,80	1,398	1,543	2,359	2,655	9,25	53,4
3,00	1,342	1,223	1,625	1,854	5,90	33,88
3,20	1,660	1,219	1,289	1,355	3,800	21,44
3,60	3,080	1,836	1,279	1,001	1,692	8,63
3,80	4,448	2,159	1,620	1,119	1,249	5,48
4,00	7,49	3,716	2,261	1,447	1,061	3,500
4,20	9,37	5,40	3,237	2,014	1,076	2,285
4,60	17,83	11,17	6,83	3,662	1,754	1,190
4,80	22,75	15,63	9,89	6,19	2,493	1,043
5,00	26,17	20,46s	13,78	8,87	3,587	1,105
5,20	30,21	27,02s	18,76	12,65	5,27	1,347
5,60	26,80	26,82	26,02	19,29s	11,48s	2,848s

log ν	Temperatur (° C)				
	+90,5	106,7	120,2	135,0	149,6
2,25	2,37	14,26	49,1	150,3	419
2,50	1,64	8,10	27,85	85,3	232,7
2,75	1,480	4,66	15,79	48,4	134,2
3,00	1,791	2,776	8,98	27,47	76,0
3,25	2,579	1,796	5,15	15,58	43,02
3,50	4,098	1,401	3,022	8,85	24,35
3,75	6,47	1,411	1,875	5,05	13,78
4,00	10,11	1,830	1,331	2,939	7,83
4,25	15,27	2,715	1,202	1,799	4,44
4,50	21,28	4,26	1,429	1,249	2,598
4,75	25,76s	6,83	2,039	1,077	1,617
5,00	28,54s	10,86s	3,246	1,248	1,161
5,25	27,03s	16,57s	5,40s	1,774	1,074
5,50	23,44s	22,14s	8,69s	2,779s	1,173

Fortsetzung von Tabelle 6

log ν	Temperatur (° C)								
	—40,2	—33,0	—24,3	—18,9	—9,7	—3,1	+1,5	+8,1	+15,6
2,25	0,350	0,347	0,350	0,359	0,333	0,333	0,333	0,355	0,383
2,50	0,272	0,275	0,279	0,289	0,289	0,272	0,281	0,295	0,316
2,75	0,336	0,341	0,349	0,350	0,363	0,339	0,351	0,363	0,381
3,00	0,388	0,394	0,407	0,411	0,418	0,398	0,406	0,415	0,433
3,25	0,433	0,438	0,451	0,457	0,402	0,451	0,454	0,463	0,478
3,50	0,466	0,475	0,488	0,490	0,502	0,497	0,501	0,508	0,521
3,75	0,492	0,487	0,498	0,516	0,524	0,523	0,528	0,535	0,562
4,00	0,469	0,488	0,513	0,526	0,537	0,541	0,546	0,555	0,567
4,25	0,466	0,481	0,515	0,533	0,549	0,557	0,564	0,575	0,589
4,50	0,440	0,479	0,508	0,532	0,554	0,566	0,572	0,591	0,607
4,75	0,430	0,446	0,485	0,523	0,505	0,568	0,581	0,602	0,622
5,00	0,393	0,430	0,479	0,516	0,550	0,573	0,591	0,618	0,643
5,25	0,376	0,436	0,470	0,510	0,547	0,579	0,600	0,634	0,651
5,50	0,349	0,395	0,496	0,495	0,533	0,572	0,599	0,640	0,683

Tabelle 7

Reines Polystyrol III
ε' in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

log ν	Temperatur (° C)						
	—38,8	—29,9	—19,8	—10,4	—0,6	+10,0	+19,8
2,25	2,5748						
2,50	2,5749						
2,75	2,5748						
3,00	2,5747	2,5710	2,5664	2,5622	2,5575	2,5524	2,5472
3,25	2,5747	2,5710	2,5664	2,5621	2,5575	2,5524	2,5472
3,50	2,5746	2,5708	2,5662	2,5620	2,5573	2,5523	2,5471
3,75	2,5745	2,5709	2,5662	2,5620	2,5573	2,5523	2,5471
4,00	2,5744	2,5706	2,5661	2,5619	2,5572	2,5521	2,5469
4,25	2,5742	2,5705	2,5659	2,5617	2,5571	2,5520	2,5468
4,50	2,5741	2,5703	2,5658	2,5616	2,5570	2,5519	2,5468
4,75	2,5739	2,5702	2,5657	2,5613	2,5568	2,5517	2,5466
5,00	2,5739	2,5701	2,5656	2,5613	2,5567	2,5516	2,5465
5,25	2,5740	2,5701	2,5656	2,5613	2,5567	2,5517	2,5465
5,50	2,5746	2,5707	2,5662	2,5620	2,5573	2,5522	2,5472

log ν	Temperatur (° C)						
	+39,7	+58,4	+80,5	+90,3	+103,0	+109,9	+115,7
2,25						2,4819	2,4790
2,50						2,4802	2,4757
2,75						2,4788	2,4730
3,00	2,5364	2,5261	2,5136	2,5086	2,4878	2,4775	2,4707
3,25	2,5364	2,5261	2,5137	2,5086	2,4871	2,4766	2,4687
3,50	2,5363	2,5260	2,5135	2,5082	2,4866	2,4755	2,4672
3,75	2,5363	2,5259	2,5135	2,5081	2,4863	2,4751	2,4657
4,00	2,5361	2,5257	2,5133	2,5079	2,4858	2,4740	2,4644
4,25	2,5360	2,5256	2,5132	2,5077	2,4854	2,4736	2,4633
4,50	2,5359	2,5255	2,5132	2,5074	2,4852	2,4727	2,4620
4,75	2,5358	2,5253	2,5131	2,5072	2,4848	2,4721	2,4612
5,00	2,5356	2,5252	2,5130	2,5069	2,4845	2,4717	2,4603
5,25	2,5358	2,5245	2,5130	2,5071	2,4845	2,4715	2,4600
5,50	2,5363	2,5241	2,5136	2,5076	2,4850	2,4755	2,4601

Fortsetzung von Tabelle 7

log ν	Temperatur (° C)				
	+120,5	+125,0	+129,8	+134,5	+139,2
2,25	2,4781	2,4775	2,4725	2,4706	2,4770
2,50	2,4740	2,4742	2,4717	2,4708	2,4768
2,75	2,4702	2,4704	2,4695	2,4703	2,4763
3,00	2,4667	2,4662	2,4665	2,4692	2,4757
3,25	2,4637	2,4624	2,4636	2,4672	2,4746
3,50	2,4612	2,4588	2,4590	1,4651	2,4729
3,75	2,4590	2,4556	2,4553	2,4607	2,4702
4,00	2,4572	2,4528	2,4516	2,4568	2,4665
4,25	2,4555	2,4503	2,4493	2,4539	2,4596
4,50	2,4538	2,4477	2,4454	2,4491	2,4573
4,75	2,4525	2,4460	2,4430	2,4460	2,4532
5,00	2,4515	2,4446	2,4411	2,4435	2,4491
5,25	2,4508	2,4436	2,4398	2,4418	2,4467
5,50	2,4508	2,4432	2,4393	2,4408	2,4439

Die Werte der obenstehenden Tab. 7 wurden mit großer Leerkapazität C_0 des Meßkondensators und mit entsprechend kleinen Elektrodenabständen gemessen, um eine sichere Bestimmung der tg δ-Werte (s. nachfolgende Tabelle 9) zu ermöglichen. Da sich die Leerkapazität und ihr Temperaturgang aber bei sehr kleinen Elektrodenabständen schlecht reproduzieren lassen, führten wir mit einer kleineren Leerkapazität eine DK-Eichmessung durch, die wir in Tabelle 8 mitteilen und an die wir die Werte der Tabelle 7 rechnerisch anschlossen.

Tabelle 8

DK-Eichmessung für reines Polystyrol

log ν	Temperatur (° C)						
	+20,1	+99,0	+111,4	+120,8	+129,7	+140,6	+150,7
3,00	2,5472	2,4936	2,4741	2,4667	2,4665	2,4626	2,4576
3,25	2,5470	2,4932	2,4731	2,4535	2,4627	2,4619	2,4574
4,00	2,5469	2,4920	2,4706	2,4572	2,4515	2,4558	2,4567
4,25	2,5467	2,4918	2,4697	2,4558	2,4487	2,4521	2,4560

Tabelle 9

Reines Polystyrol III
tg $\delta \cdot 10^{+4}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

log ν	Temperatur (° C)						
	—38,8	—29,9	—19,8	—10,4	—0,6	+10,0	+19,8
3,00	0,508	0,510	0,444	0,422	0,476	0,466	0,486
3,25	0,661	0,635	0,548	0,546	0,572	0,578	0,615
3,50	0,853	0,832	0,750	0,735	0,766	0,713	0,829
3,75	0,988	0,914	0,859	0,832	0,836	0,838	0,871
4,00	0,976	0,891	0,843	0,790	0,789	0,795	0,779
4,25	0,784	0,694	0,672	0,592	0,582	0,574	0,557
4,50	1,63	1,53	1,53	1,48	1,47	1,44	1,42
4,75	1,73	1,62	1,65	1,59	1,58	1,57	1,55
5,00	1,82	1,75	1,76	1,75	1,73	1,75	1,70
5,25	1,82	1,76	1,94	1,85	2,01	2,00	1,94
5,50	1,92	1,86	2,27	2,24	2,46	2,64	2,26

Fortsetzung von Tabelle 9

log ν	Temperatur (° C)							log ν	Temperatur (° C)					
	+39,7	+58,4	+80,5	+90,3	+103,0	+109,9	+115,7		+120,4	+125,0	+129,8	+134,5	+139,2	+145,2
2,25						18,1	32,2	2,25	35,0	26,3	10,4	3,18		
2,50						16,6	29,6	2,50	37,4	32,5	17,9	7,61	2,84	
2,75						14,5	26,7	2,75	36,14	36,89	25,60	12,64	5,41	1,94
3,00	0,543	0,755	1,18	1,52	5,70	12,74	23,47	3,00	33,54	38,33	32,57	19,49	9,30	3,60
3,25	0,693	0,923	1,31	1,66	5,28	11,22	20,50	3,25	30,24	37,56	35,66	27,10	14,72	6,00
3,50	0,882	1,11	1,48	1,84	5,07	10,84	18,03	3,50	27,46	36,04	39,90	30,07	22,67	10,15
3,75	0,894	1,09	1,45	1,82	4,64	8,98	15,64	3,75	23,70	32,42	38,94	38,68	30,19	15,51
4,00	0,785	0,954	1,29	1,61	4,12	7,78	15,40	4,00	20,25	28,28	36,16	39,67	35,85	22,55
4,25	0,530	0,672	0,968	1,27	3,49	6,51	11,17	4,25	17,01	24,17	31,96	37,81	38,43	29,46
4,50	1,40	1,50	1,75	2,02	4,00	6,56	10,43	4,50	15,13	21,31	28,87	35,76	39,53	36,12
4,75	1,45	1,51	1,61	2,00	3,73	5,92	9,16	4,75	12,96	18,23	24,99	32,10	37,77	39,08
5,00	1,55	1,61	1,77	2,00	3,58	5,43	8,12	5,00	11,09	15,80	21,36	28,12	34,56	39,14
5,25	1,76	1,97	1,88	2,02	4,21	5,13	7,40	5,25	10,18	13,84	18,58	24,94	31,38	37,75
5,50	2,02	1,93	2,08	2,08	6,00	5,34	7,09	5,50	9,52	12,56	16,81	22,27	28,51	34,42

Tabelle 10

Temperaturabhängigkeit der DK von Benzylbenzoat-Polystyrol-Mischungen bei 10 kHz

74,94 Mol-% Benzylbenzoat						
Temp.:	+ 25,0	+ 39,7	+ 55,4	+ 70,1	+ 85,1	+ 101,0 ° C
ε':	4,946	4,780	4,620	4,489	4,359	4,233
89,76 Mol-% Benzylbenzoat						
Temp.:	+ 24,8	+ 39,5	+ 55,3	+ 69,6	+ 85,0	+ 100,4 ° C
ε':	5,137	5,015	4,828	4,685	4,542	4,409
Reines Benzylbenzoat						
Temp.:	+ 25,5	+ 38,4	+ 55,3	+ 70,9	+ 86,1	+ 100,2 ° C
ε':	5,334	5,162	4,953	4,776	4,620	4,492

Tabelle 11

Temperaturabhängigkeit der DK von Polyvinylacetat-Diphenylmethan-Mischungen bei 10 kHz

60,84 Mol-% Polyvinylacetat						
Temp.:	+ 30,3	+ 36,5	+ 49,8	+ 64,2	+ 78,1	+ 94,5 ° C
ε':	4,681	4,597	4,419	4,251	4,105	3,951
45,82 Mol-% Polyvinylacetat						
Temp.:	+ 25,7	+ 38,2	+ 56,2	+ 70,0	+ 85,6	+ 100,2 ° C
ε':	3,941	3,864	3,679	3,567	3,461	3,373
18,17 Mol-% Polyvinylacetat						
Temp.:	+ 35,0	+ 49,1	+ 68,6	+ 90,0 ° C		
ε':	2,850	2,805	2,747	2,692		
10,11 Mol-% Polyvinylacetat						
Temp.:	+ 26,8	+ 39,5	+ 54,0	+ 69,9	+80,3	+ 95,9 ° C
ε':	2,742	2,707	2,673	2,634	2,611	2,582
4,65 Mol-% Polyvinylacetat						
Temp.:	+ 26,5	+ 40,6	+ 54,6	+ 70,1	+ 93,0 ° C	
ε':	2,641	2,605	2,577	2,548	2,505	
Reines Diphenylmethan						
Temp.:	+ 29,9	+ 45,5	+ 60,7	+ 75,5	+ 87,8 ° C	
ε':	2,528	2,505	2,483	2,463	2,441	

Tabelle 12

Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex n_D von Polyvinylacetat-Diphenylmethan-Mischungen

Reines Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 20,7	+ 30,8	+ 40,9	+ 52,1	+ 65,6	+ 80,8	+ 95,8	+ 110,3	+ 125,4	+ 142,0 ° C
n_D:	1,4669	1,4657	1,4632	1,4600	1,4555	1,4507	1,4459	1,4418	1,4368	1,4317
88,71 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 31,0	+ 45,0	+ 60,6	+ 75,5	+ 90,7	+ 107,7	+ 120,6 ° C			
n_D:	1,4741	1,4688	1,4631	1,4580	1,4531	1,4472	1,4427			
75,92 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 18,1	+ 29,5	+ 40,4	+ 45,2	+ 60,6	+ 74,9	+ 90,7 ° C			
n_D:	1,5178	1,5138	1,5097	1,5080	1,5025	1,4971	1,4912			
60,84 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 24,6	+ 30,3	+ 36,5	+ 51,6	+ 66,0	+ 80,3	+ 97,1 ° C			
n_D:	1,5348	1,5323	1,5298	1,5242	1,5182	1,5124	1,5052			
45,82 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 25,7	+ 38,8	+ 57,8	+ 72,7	+ 88,4	+ 103,9 ° C				
n_D:	1,5471	1,5418	1,5341	1,5280	1,5211	1,5148				
18,17 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 25,8	+ 35,0	+ 49,1	+ 68,6	+ 90,1 ° C					
n_D:	1,5659	1,5612	1,5548	1,5459	1,5361					
10,11 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 26,8	+ 39,5	+ 55,9	+ 72,0	+ 82,4	+ 97,9 ° C				
n_D:	1,5698	1,5634	1,5571	1,5495	1,5443	1,5368				
4,65 Mol-% Polyvinylacetat										
Temp.:	+ 26,5	+ 40,6	+ 55,2	+ 70,1	+ 94,5 ° C					
n_D:	1,5722	1,5657	1,5592	1,5520	1,5410					
Reines Diphenylmethan										
Temp.:	+ 29,9	+45,5	+ 61,4	+ 76,5	+ 89,0 ° C					
n_D:	1,5732	1,5656	1,5584	1,5513	1,5457					

Tabelle 13

Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex n_D von Benzylbenzoat-Polystyrol-Mischungen

Reines Benzylbenzoat							
Temp.:	+ 23,0	+ 40,1	+ 54,9	+ 73,1	+ 94,2 ° C		
n_D:	1,5678	1,5602	1,5539	1,5464	1,5377		
89,76 Mol-% Benzylbenzoat							
Temp.:	+ 24,5	+ 38,5	+ 49,8	+ 59,9	+ 69,7	+ 79,9	+ 90,0 ° C
n_D:	1,5692	1,5636	1,5590	1,5550	1,5511	1,5469	1,5428
74,94 Mol-% Benzylbenzoat							
Temp.:	+ 24,0	+ 39,8	+ 50,2	+ 60,9	+ 75,2	+ 90,7 ° C	
n_D:	1,5730	1,5668	1,5625	1,5583	1,5523	1,5458	
49,35 Mol-% Benzylbenzoat							
Temp.:	+ 25,1	+40,2	+ 49,9	+ 60,8	+ 70,4	+ 80,2	+ 90,3 ° C
n_D:	1,5804	1,5747	1,5707	1,5667	1,5628	1,5587	1,5544
24,54 Mol-% Benzylbenzoat							
Temp.:	+ 20,0	+ 34,1	+ 51,9	+ 66,0	+ 80,8	+ 94,9 ° C	
n_D:	1,5932	1,5875	1,5816	1,5760	1,5700	1,5642	

Fortsetzung von Tabelle 13

10,92 Mol-% Benzylbenzoat

Temp.:	+ 19,7	+29,2	+39,3	+49,5	+ 65,8	+ 80,7 ° C
n_D:	1,5989	1,5973	1,5949	1,5917	1,5862	1,5808

Temp.:	+ 95,0	+ 107,3	+ 118,7 ° C
n_D:	1,5754	1,5713	1,5673

6,38 Mol-% Benzylbenzoat

Temp.:	+ 23,4	+ 30,5	+ 40,3	+ 50,0	+ 64,8	+ 75,8 ° C
n_D:	1,5961	1,5952	1,5940	1,5922	1,5882	1,5843

Temp.:	+ 89,7	+ 107,2	+ 120,0	+ 134,1	+ 149,4 ° C
n_D:	1,5792	1,5728	1,5682	1,5630	1,5578

Reines Polystyrol

Temp.:	+ 20,1	+ 29,1	+ 39,6	+ 50,0	+ 52,2	+ 60,1	+ 70,8	+ 71,2	+ 80,8	+ 91,0	+ 99,0 ° C
n_D:	1,5920	1,5911	1,5901	1,5889	1,5889	1,5880	1,5867	1,5868	1,5851	1,5818	1,5792

Temp.:	+ 99,5	+ 104,8	+ 109,0	+ 109,4	+ 115,0	+ 121,0	+ 130,8	+ 136,2	+ 141,8	+ 148,7	+ 151,5 ° C
n_D:	1,5789	1,5771	1,5756	1,5753	1,5733	1,5712	1,5677	1,5660	1,5640	1,5618	1,5604

Tabelle 14

Temperaturabhängigkeit der Dichte d von Polyvinylacetat-Diphenylmethan-Mischungen

Reines Polyvinylacetat, Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip, Genauigkeit etwa 1 %*)

Temp.:	+ 25,0	+ 34,0	+ 50,6	+ 60,4 ° C	
d:	1,19	1,18	1,17	1,16	g · cm^{-3}

60,84 und 45,82 Mol-% Polyvinylacetat

Temp.:	+ 29,9	+ 44,7	+ 59,8	+ 72,9	+ 86,2 ° C
d:	1,0717	1,0593	1,0464	1,0354	1,0243 g · cm^{-3} (60,84 Mol-%)
d:	1,0480	1,0355	1,0231	1,0122	1,0009 g · cm^{-3} (45,82 Mol-%)

18,17 Mol-% Polyvinylacetat

Temp.:	+ 30,1	+ 44,3	+ 59,2	+ 74,7	+ 87,4 ° C
d:	1,0156	1,0037	0,9915	0,9789	0,9683 g · cm^{-3}

10,11 und 4,65 Mol-% Polyvinylacetat

Temp.:	+ 29,0	+ 45,4	+ 60,1	+ 73,9	+ 86,0 ° C
d:	1,0032	0,9897	0,9781	0,9669	0,9567 g · cm^{-3} (10,11 Mol-%)
d:	1,0083	0,9950	0,9832	0,9722	0,9617 g · cm^{-3} (4,65 Mol-%)

Reines Diphenylmethan

Temp.:	+30,1	+44,3	+ 59,2	+ 74,7	+ 87,4 ° C
d:	0,9981	0,9863	0,9742	0,9622	0,9513 g · cm^{-3}

Tabelle 15

Temperaturabhängigkeit der Dichte d von Benzylbenzoat-Polystyrol-Mischungen*)

100,0 und 89,76 Mol-% Benzylbenzoat

Temp.:	+ 21,2	+ 35,1	+ 49,7	+ 64,0	+ 81,6	+ 91,3 ° C
d:	1,1171	1,1056	1,0931	1,0811	1,0661	1,0581 g · cm^{-3} (100 Mol-%)
d:	1,1149	1,1035	1,0911	1,0791	1,0645	1,0545 g · cm^{-3} (90 Mol-%)

74,94 und 49,35 Mol-% Benzylbenzoat

Temp.:	+ 23,0	+ 24,1	+ 26,6	+ 39,3	+ 52,8	+ 68,3	+ 87,1 ° C
d:	1,1101	—	—	1,0968	1,0854	1,0729	1,0572 g · cm^{-3} (74,94 Mol-%)
d:	1,1036	1,1024	1,1003	1,0912	1,0801	1,0675	1,0528 g · cm^{-3} (49,35 Mol-%)

*) Alle folgenden Dichten der Tabellen 14 und 15 sind mit Pyknometern bestimmt worden. Die Genauigkeit beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}$

C. II. Graphische Darstellungen der Dispersionsmessungen

Die Abszissenmaßstäbe, Temperatur bzw. $\log \nu$, sind in den folgenden Abb. 11 bis 43 stets dieselben.

Die Ordinatenmaßstäbe, ε' bzw. tg δ, sind z. T. von Substanz zu Substanz verschieden. Die beiden nachfolgenden Zusammenstellungen fassen für ε' und tg δ die in gleichem Ordinatenmaßstab gezeichneten Kurven zusammen und geben in der zweiten Zeile den Faktor an, um den der Ordinatenmaßstab der Kurven des Systems Benzylbenzoat/Polystyrol gegenüber dem der Kurven des Systems Polyvinylacetat/Diphenylmethan vergrößert ist.

Verhältnis der ε'-Maßstäbe zueinander

System Polyvinylacetat/ Diphenylmethan			System Benzylbenzoat/Polystyrol					
Mol-% Polyvinylacetat			Mol-% Benzylbenzoat					
100,0	88,7	75,9	49,35	25,54		10,92	6,38	0,00
1			: 4			: 40		

Verhältnis der tg δ-Maßstäbe zueinander

System Polyvinylacetat/ Diphenylmethan			System Benzylbenzoat/Polystyrol					
100,0	88,7	75,9	49,35		24,54	10,92	6,38	0,00
1			: 2		: 10	: 50		

C. III. Phänomenologische Bemerkungen

Die Abbildungen 11 bis 43 zeigen den bei Hochpolymeren bekannten Habitus der Temperatur- und Frequenzkurven von ε' und tg δ.

Formal läßt sich bei Vorliegen einer einzigen Relaxationszeit der Frequenz-

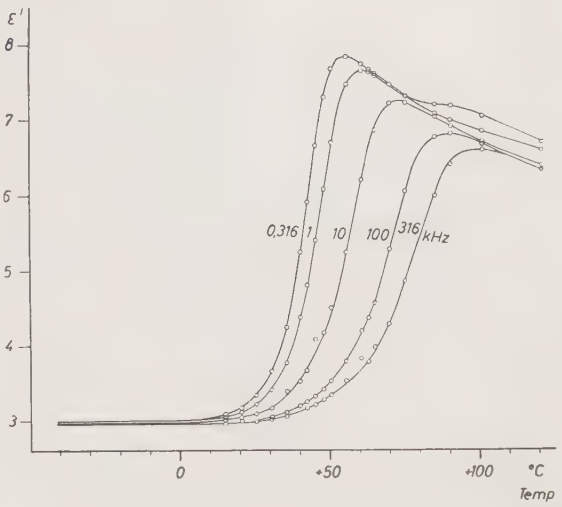


Abb. 12. DK gegen Temperatur, 88,7 Mol% Polyvinylacetat

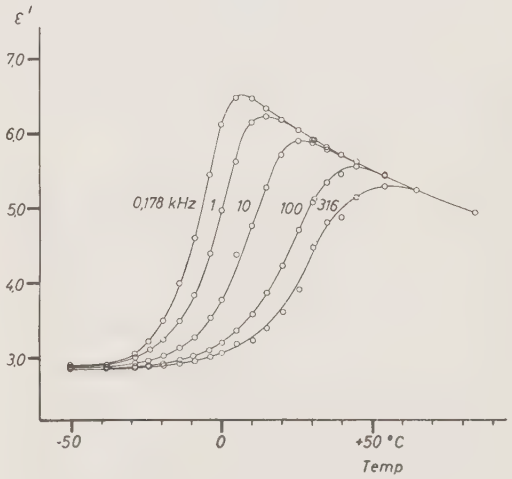


Abb. 13. DK gegen Temperatur, 75,9 Mol% Polyvinylacetat

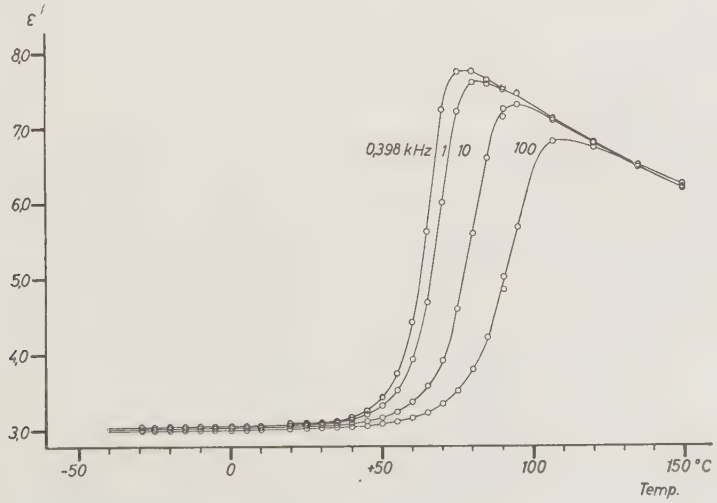


Abb. 11. DK gegen Temperatur, reines Polyvinylacetat

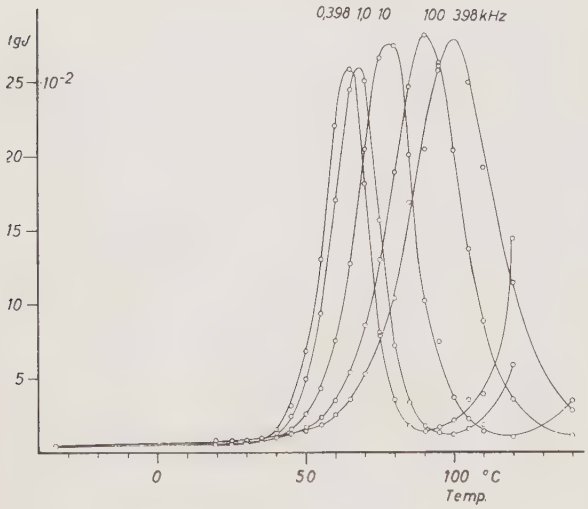


Abb. 14. tg δ gegen Temperatur, reines Polyvinylacetat

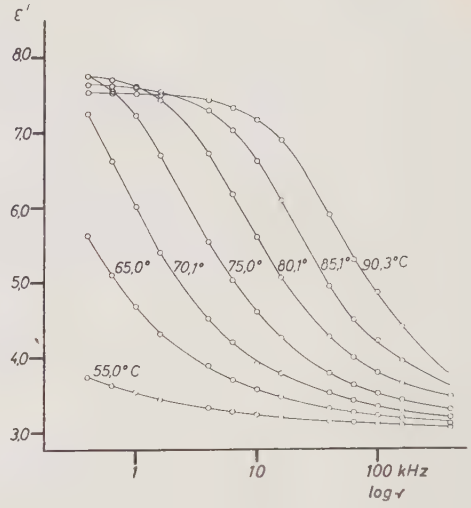


Abb. 17. DK gegen Frequenz, reines Polyvinylacetat

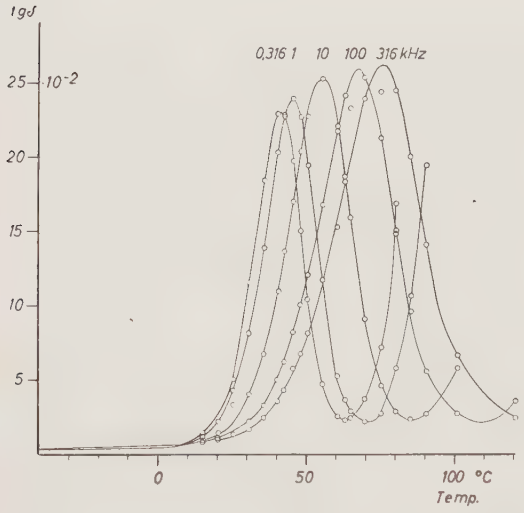


Abb. 15. tg δ gegen Temperatur, 88,7 Mol% Polyvinylacetat

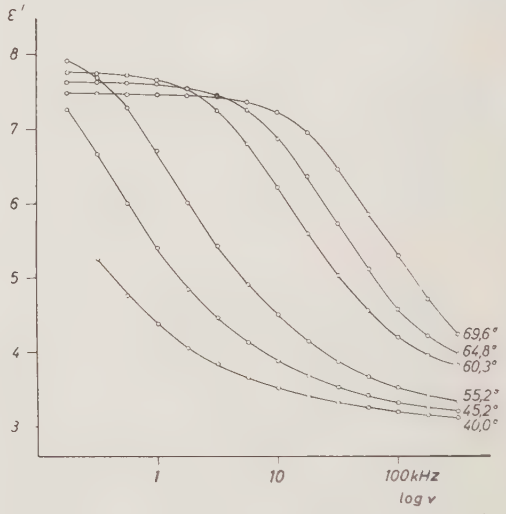


Abb. 18. DK gegen Frequenz, 88,7 Mol% Polyvinylacetat

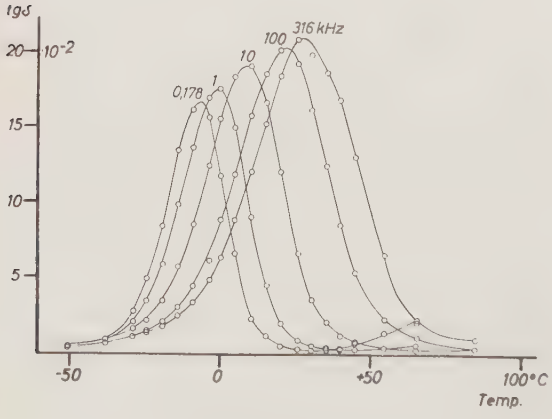


Abb. 16. tg δ gegen Temperatur, 75,9 Mol% Polyvinylacetat

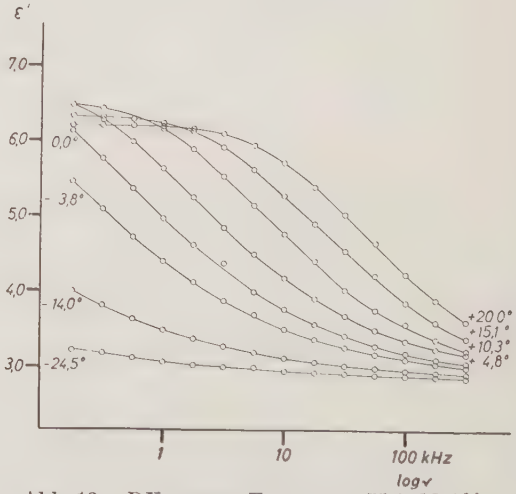


Abb. 19. DK gegen Frequenz, 75,9 Mol% Polyvinylacetat

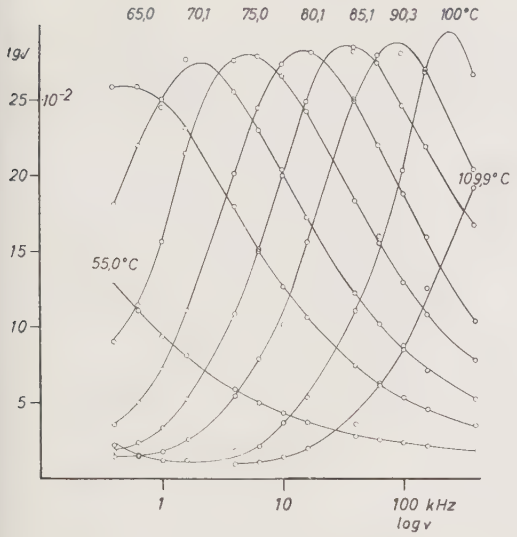
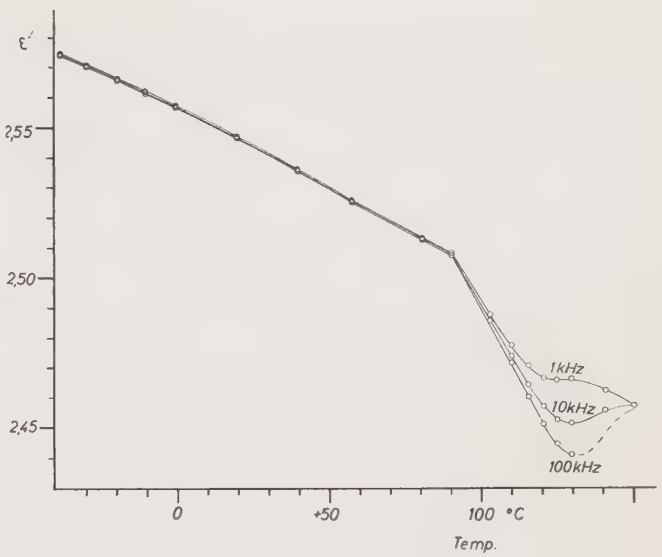


Abb. 20. tg δ gegen Frequenz, reines Polyvinylacetat



System Benzylbenzoat-Polystyrol.
Reines Polystyrol.

Abb. 23. DK gegen Temperatur, reines Polyvinylacetat

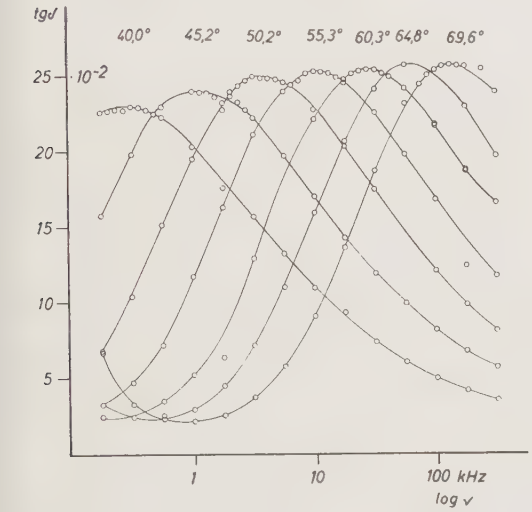


Abb. 21. tg δ gegen Frequenz, 88,7 Mol% Polyvinylacetat

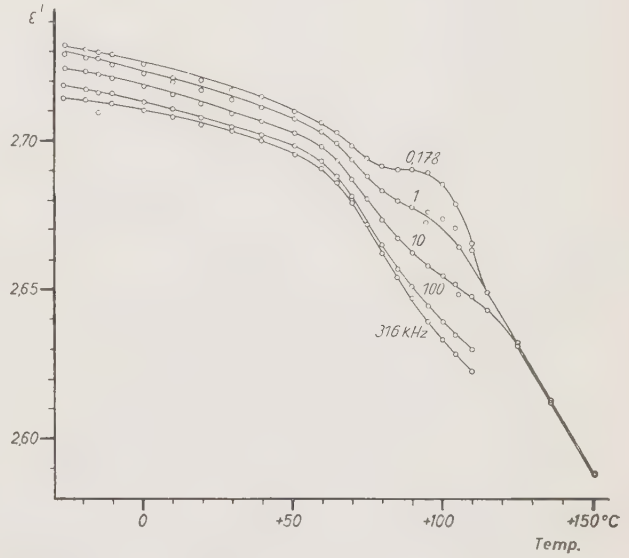


Abb. 24. DK gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 6,4 Mol% Benzylbenzoat

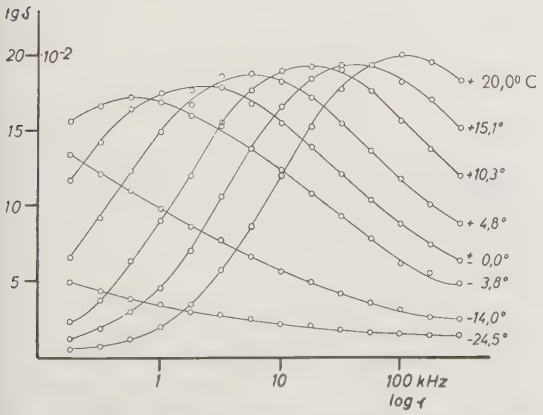


Abb. 22. tg δ gegen Frequenz, 75,9 Mol% Polyvinylacetat

verlauf von ε' und ε'' in einer einfachen Gleichung zusammenfassen (69):

$$\frac{\hat{\varepsilon} - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \qquad [28]$$

τ = Relaxationszeit
ε_s = statische DK
ε_∞ = Hochfrequenz-DK

69) Die Dispersionsfunktion $1/(1 + i \cdot \omega \cdot \tau)$ wird als Debye-Funktion bezeichnet. Sie tritt bei jeder formalen Behandlung von Relaxationsphänomenen auf.

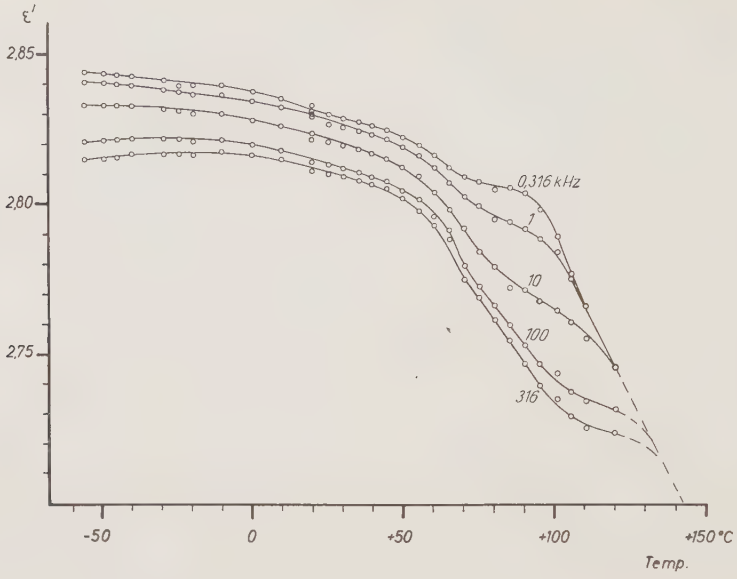


Abb. 25. DK gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 10,9 Mol% Benzylbenzoat

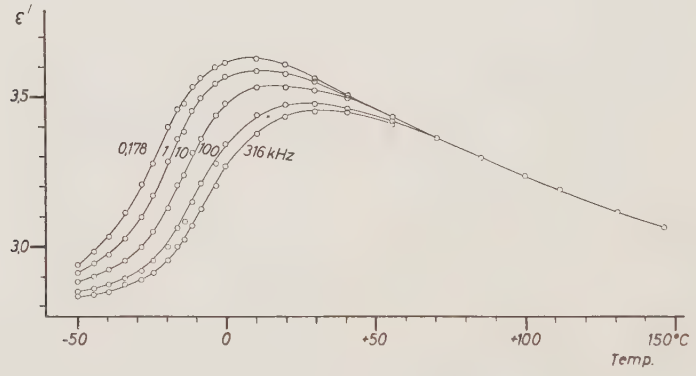


Abb. 26. DK gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 24,5 Mol% Benzylbenzoat

Zerlegung in Real- und Imaginärteil liefert:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \qquad [29]$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \qquad [30]$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \cdot \omega^2 \cdot \tau^2} \qquad [31]$$

Die Größen ε_s, ε_∞ und τ charakterisieren ein Dielektrikum phänomenologisch. Aus der Stufenhöhe $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ läßt sich gegebenenfalls ein Dipolmoment für eine polare Gruppe berechnen. Dazu kann man die Stufenhöhe entweder aus $\varepsilon'(\omega)$ unmittelbar oder aus $\varepsilon''(\omega)$ als $2 \cdot \varepsilon''_{max}$ entnehmen. Für den Maximalwert von tg δ gilt:

$$\operatorname{tg} \delta_{max} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2 \cdot \sqrt{\varepsilon_s \cdot \varepsilon_\infty} \qquad [32]$$

Liegt jedoch eine Relaxationszeitverteilung vor, so muß die Stufenhöhe aus $\varepsilon''(\omega)$ bzw. aus tg $\delta(\omega)$ über folgende Flächenintegrale ausgewertet werden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon'' \cdot d \ln \omega = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\pi}{2} \qquad [33]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{tg} \delta \cdot d \ln \omega = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_\infty}} \cdot \frac{\pi}{2} \qquad [34]$$

Die Relaxationszeit wird mit der Geschwindigkeit K_0 für Orientierungsplatzwechsel der Dipole (bei Hochpolymeren: Partialdipole oder Dipolgruppierungen) in Zusammenhang gebracht:

$$1/\tau = K_0 \, f = f \frac{k \, T}{h} \cdot \exp. \, (- \Delta G^*/RT) \qquad [35]$$

(T = absolute Temperatur, k = Boltzmann-Konstante, h = Wirkungsquantum, R = Gaskonstante, ΔG^* = freie Aktivierungsenthalpie bei konstantem Druck. ΔG^* läßt sich in die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und eine Aktivierungsentropie ΔS^* gemäß

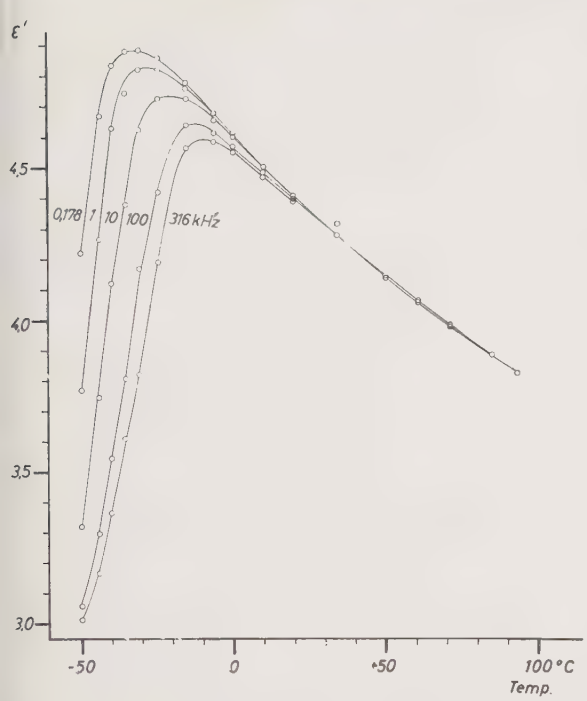


Abb. 27. DK gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 49,4 Mol% Benzylbenzoat

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* \qquad [36]$$

aufspalten. Für f schließlich gilt (70):

$$f = (\varepsilon_\infty + 2)/(\varepsilon_s + 2) \qquad [37]$$

Aus der exponentiellen Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur erklärt sich der steile Anstieg der ε' (t)-Kurven, aus der Symmetrie von [28] in ω und τ die Ähnlichkeit von Temperatur- und Frequenzkurven.

Für die Kreisfrequenz, bei der tg δ (ω) sein Maximum erreicht, gilt:

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}} \qquad [38]$$

70) Zur Verknüpfung der aus der Dispersion von ε^* sich ergebenden Relaxationszeit τ mit molekularen Größen ist man auf den Weg über die komplexe Molpolarisation

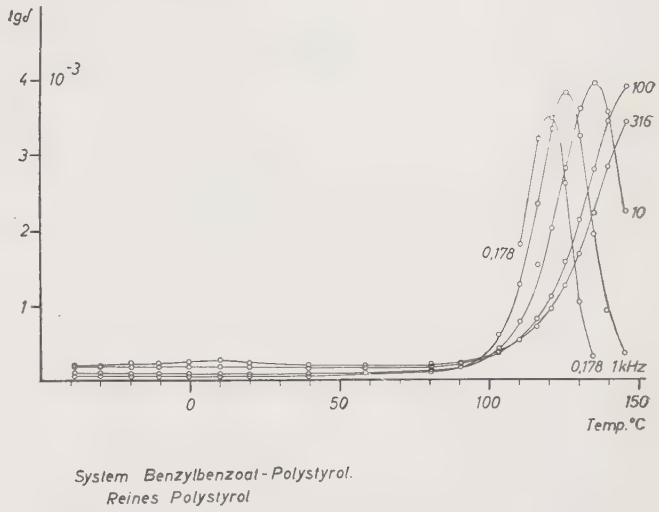
$$P^* = P_\infty + \frac{P_s - P_\infty}{1 + i\,\omega\,\tau^*}$$

$$\text{mit } P^* = \frac{M}{d} \cdot \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2}$$

und entsprechenden Formulierungen für P_s und P_∞ angewiesen. Die Rechnung ergibt bei Verwendung des Ansatzes von Clausius-Mosotti für das innere Feld für die Relaxationszeit der Molekularpolarisation τ^* die Beziehung:

$$\tau^* = \tau \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_s + 2}$$

Verwendet man andere Ansätze für das innere Feld, so gehen in [35] an Stelle von f andere Proportionalitätsfaktoren ein. E. Fischer z. B. errechnet den Faktor $f = (1 - \xi)^{-1}$ mit $\xi = n^2 (\varepsilon_s - n^2)/\varepsilon_s (2\,\varepsilon_s + n^2)$ (E. Fischer, Ann. d. Physik, 6. F 6, 117 (1949)). Zur Kritik hierzu s. F. H. Müller und C. Schmelzer, Ergebn. exakt. Naturw. **25**, 372 (s. dort Anm. 3) (1951).



System Benzylbenzoat - Polystyrol.
Reines Polystyrol

Abb. 28. tgδ gegen Temperatur, reines Polystyrol

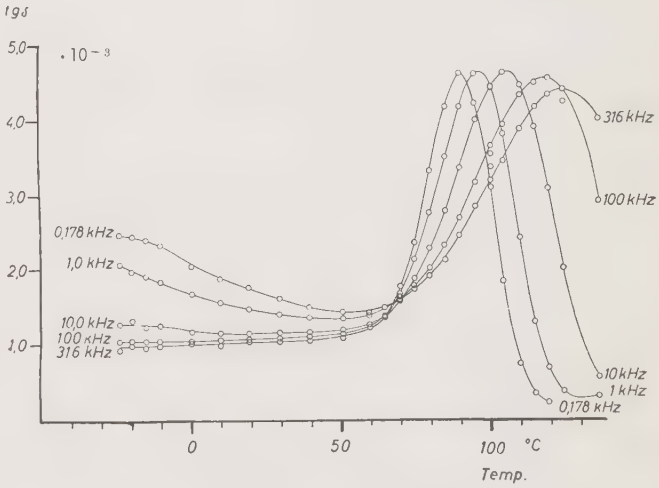


Abb. 29. tg δ gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 6,4 Mol% Benzylbenzoat

so daß τ aus einer entsprechenden Messung von ω_m zu entnehmen ist.

Die Gl. [28] bis [32] sowie [38] gelten jedoch nur für Dispersion mit einer singulären Relaxationszeit. Diese Voraussetzung trifft bei hochpolymeren Substanzen fast nie zu. Bei einer Relaxationszeitverteilung tritt an Stelle von [28]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \int_0^\infty (1 + i\,\omega\,\tau)^{-1} L(\tau)\, d\tau \qquad [39]$$

$L(\tau)$ bezeichnet man als Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten, normiert durch

$$\int_0^{+\infty} L(\tau) \cdot d\tau = 1. \qquad [40]$$

Die Gl. [29] bis [31] lassen sich mit $L(\tau)$ analog der Umformung von [28] in [39] in Integralform anschreiben. [33] und [34] bleiben auch bei Vorliegen einer Relaxationszeitverteilung gültig, [38] dagegen nur, wenn wir annehmen, daß die Relaxationszeiten mit bestimmter Symmetrie um einen Schwerpunkt verteilt sind, der in der Messung durch das tg δ-Maximum erfaßt wird.

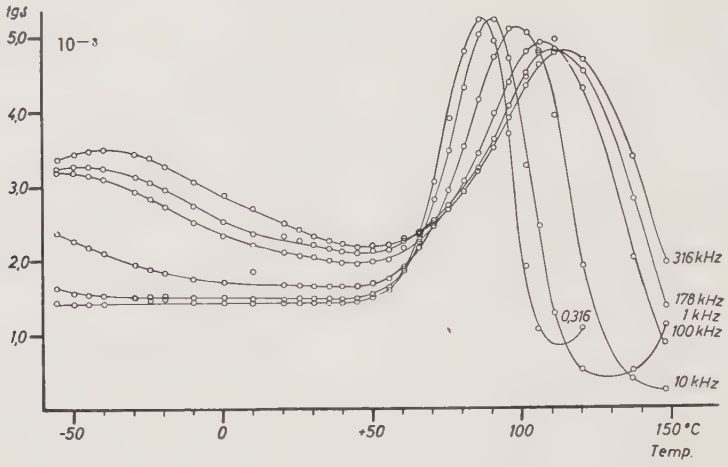


Abb. 30. tg δ gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 10,9 Mol% Benzylbenzoat

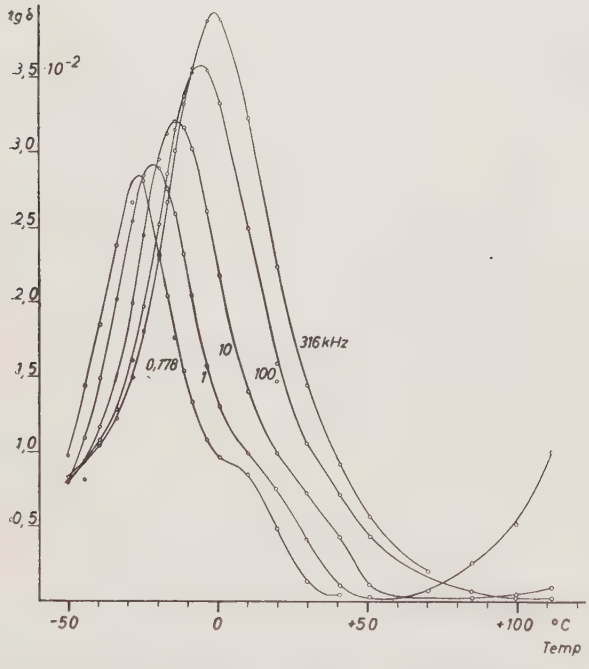


Abb. 31. tg δ gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 24,5 Mol% Benzylbenzoat

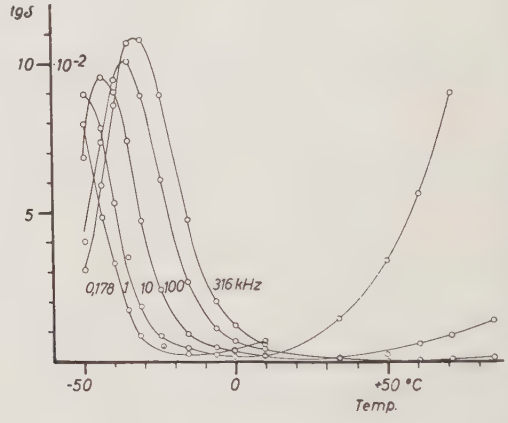


Abb. 32. tg δ gegen Temperatur, Benzylbenzoat-Polystyrol, 49,4 Mol% Benzylbenzoat

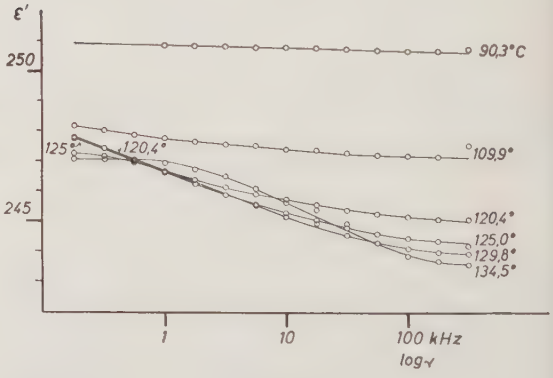


Abb. 33. DK gegen Frequenz, reines Polystyrol

Das Auftreten einer Relaxationszeitverteilung verflacht stets die $\varepsilon'(\omega)$-Kurven. Zugleich nimmt die Höhe der tg δ-Maxima ab.

Da [34] gültig bleibt, der Flächeninhalt unter der tg δ (log ν)-Kurve also erhalten bleiben muß, verbreitert sich der Kurvenzug tg δ (log ν) entsprechend.

Bei der Betrachtung der Frequenz- und Temperaturdispersionskurven (71) der Abbildungen 11 bis 43 ist schließlich noch die Lage der Einfriertemperatur (72) des hochpolymeren Materials bzw. der Mischungen zu beachten. Die formale mathematische Behandlung der Kurven läßt sich

71) Der Verlauf der DK und des tg δ mit der Frequenz im Dispersionsgebiet sei abgekürzt als Frequenzdispersion, der entsprechende Temperaturverlauf als Temperaturdispersion bezeichnet. Siehe hierzu F. H. Müller, 2. Marburger Diskussionstagung: Relaxationsverhalten der Materie, Kolloid-Z. Bd. **134**, 85 (1953).

72) Im weiteren abgekürzt ET.

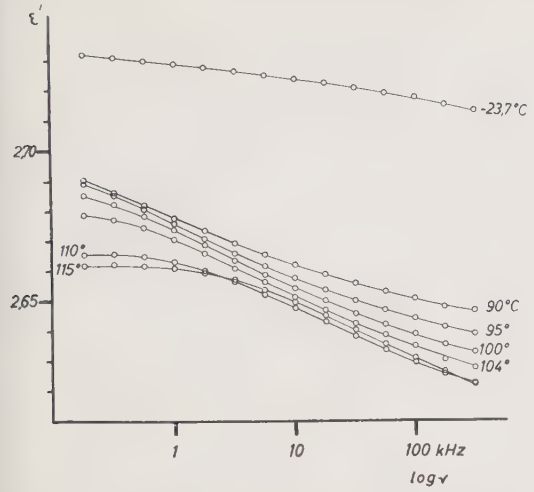


Abb. 34. DK gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 6,4 Mol% Benzylbenzoat

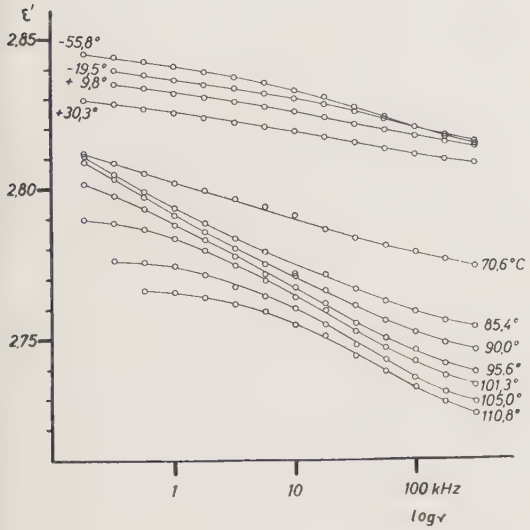


Abb. 35. DK gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 10,9 Mol% Benzylbenzoat

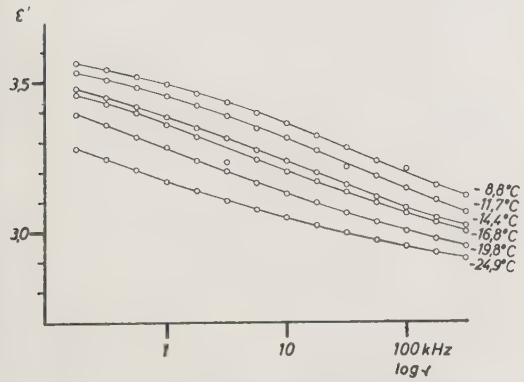


Abb. 36. DK gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 24,5 Mol% Benzylbenzoat

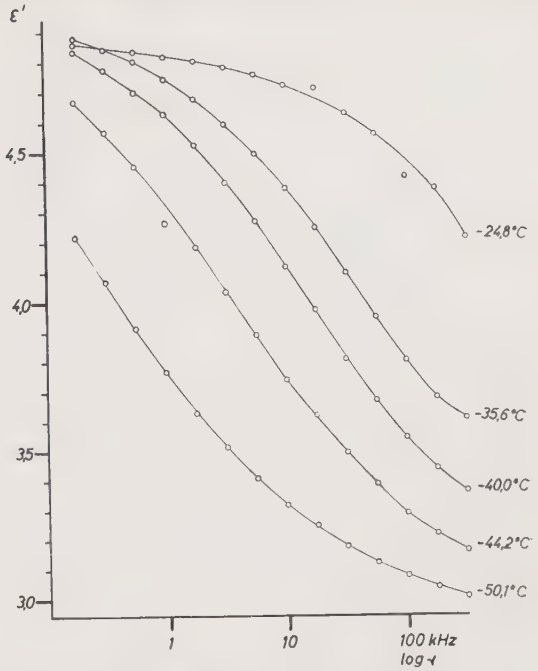


Abb. 37. DK gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 49,4 Mol% Benzylbenzoat

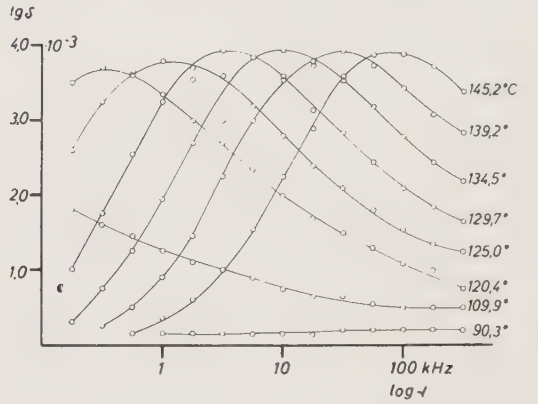


Abb. 38. tg δ gegen Frequenz, reines Polystyrol

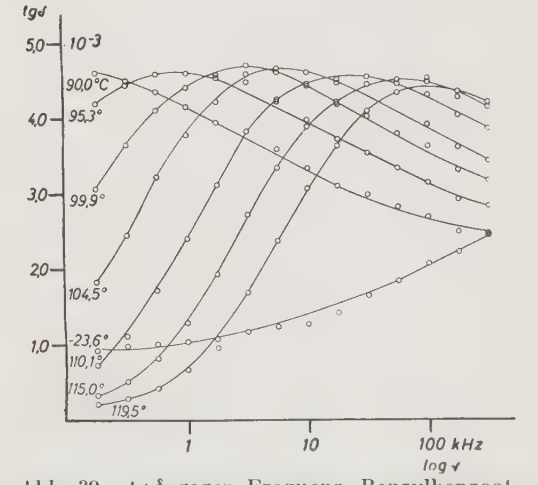


Abb. 39. tg δ gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 6,4 Mol% Benzylbenzoat

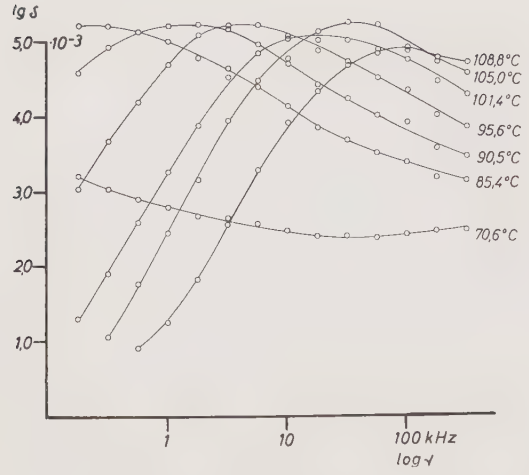


Abb. 40. tg δ gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 10,9 Mol% Benzylbenzoat, Verluste der Phenylgruppe

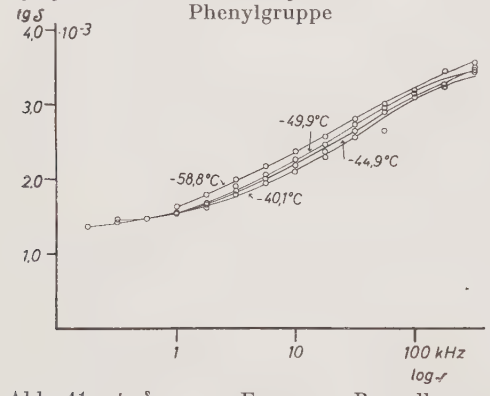


Abb. 41. tg δ gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 10,9 Mol% Benzylbenzoat, Verluste der Benzoatgruppe

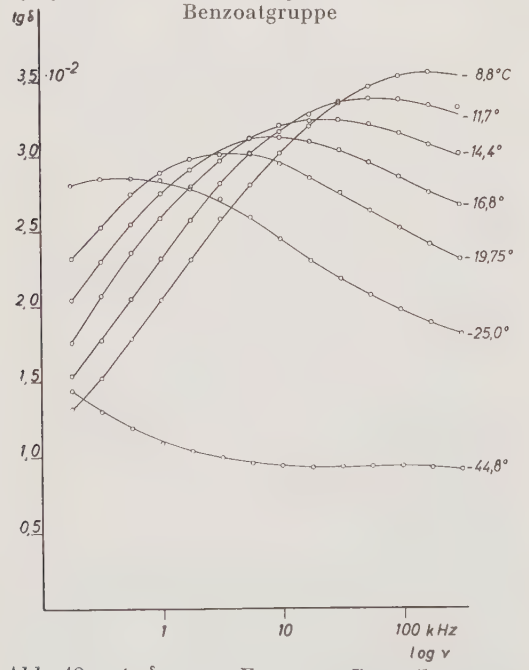


Abb. 42. tg δ gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 24,5 Mol% Benzylbenzoat

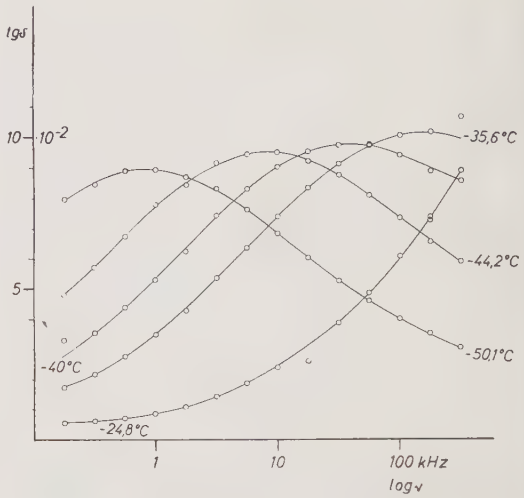


Abb. 43. tg δ gegen Frequenz, Benzylbenzoat-Polystyrol, 49,4 Mol% Benzylbenzoat

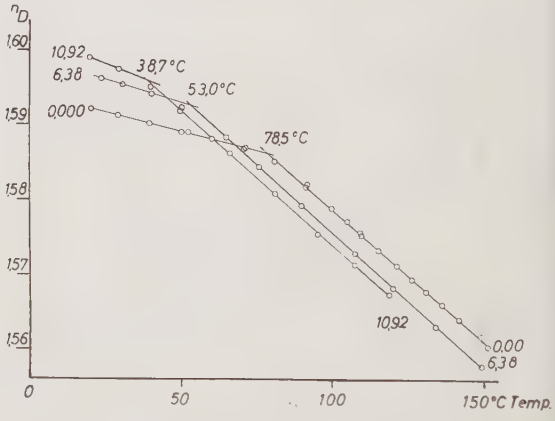


Abb. 44. Brechungsindex gegen Temperatur, System Benzylbenzoat-Polystyrol, Bestimmung der E. T. aus $n_D = f(t)$ Parameter: Mol% Benzylbenzoat

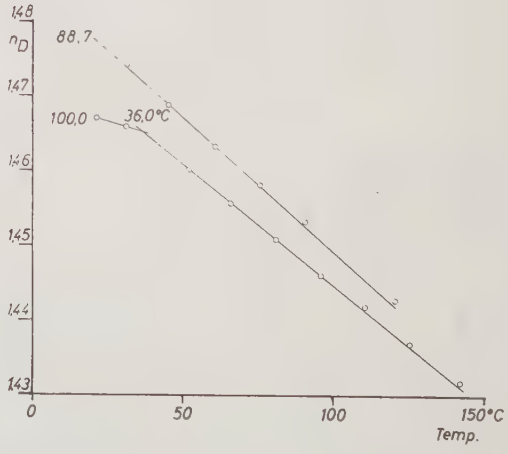


Abb. 45. Brechungsindex gegen Temperatur, System Polyvinylacetat-Diphenylmethan, Bestimmung der E. T. aus $n_D = f(t)$ Parameter: Mol% Polyvinylacetat

zwar oberhalb und unterhalb der ET in gleicher, oben skizzierter Weise durchführen; da jedoch erst oberhalb der ET die hochpolymeren Ketten in zunehmendem Maße beweglich werden, sind die der Dispersion zugrunde liegenden molekularen Mechanismen beiderseits der ET verschieden. Wie die Abb. 44 und 45 zeigen, läßt sich die ET für einige unserer Substanzen aus dem Temperaturverlauf des Brechungsindexes entnehmen (73).

Wir bestimmten so folgende Einfriertemperaturen:

Reines Polyvinylacetat	+ 36,0°C
Reines Polystyrol	+ 78,5°C
Polystyrol + 6,38 Mol-% Benzylbenzoat	+ 53,0°C
Polystyrol + 10,92 Mol-% Benzylbenzoat	+ 38,7°C

Erst oberhalb der ET liefern die Dipole ihren Hauptbeitrag zur Orientierungspolarisation in dem Maße, wie bei zunehmender Kettenbeweglichkeit Orientierungsplatzwechsel erleichtert werden. Daher steigt $\varepsilon'(t)$ oberhalb der ET zunächst steil an, um nach Erreichen eines Höchstwertes in einen leicht konvex zur Abszisse gekrümmten Abfall überzugehen. Trägt man ε' als Funktion von $1/T$ auf, so ergibt sich experimentell in diesem Temperaturbereich ein linearer Verlauf der Funktion. Bei höheren Frequenzen erfolgt der steile Anstieg von $\varepsilon'(t)$ bei höheren Temperaturen.

Da Dispersion und Absorption zusammenhängen (74), entspricht dem steilen Anstieg von ε' mit der Temperatur eine stärkere Absorption (tg δ) bei höherer Temperatur: Erst oberhalb der ET treten also die hohen Absorptionsmaxima auf. Bei den höchsten Meßtemperaturen erfolgt unter Umständen ein erneuter Anstieg von tg δ. Dieser beruht jedoch auf der schließlich einsetzenden (Ionen)-Leitfähigkeit.

Das Temperaturverhalten spiegelt sich im Frequenzverhalten: Voll ausgebildete Frequenzdispersionskurven beobachtet man also erst bei Temperaturen, bei denen $\varepsilon'(t)$ seinen Höchstwert erreicht hat.

73) Die ET wird von einer Reihe von Autoren als Phasenumwandlung zweiter Ordnung gedeutet, erkennbar an der Unstetigkeit des Temperaturkoeffizienten des spezifischen Volumens, die sich im $n(t)$-Verlauf widerspiegelt. Zur zusammenfassenden Behandlung der ET s. Jenckel, Kolloid-Z. **120**, 160 (1951).

74) Kramers, H. A., Atti Congr. dei Fisici, Como 545 (1927); Physica **7**, 284 (1940).
Kronig, R., Z. techn, Physik **19**, 509 (1938).

Fortsetzung und Schluß im nächsten Heft.

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, und dem Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule Braunschweig

Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten

Von W. Fritz und H. Kroepelin

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Dezember 1954)

Vorbemerkung

Die in diesem Aufsatz behandelten Fragen sind im Fachausschuß Rheologie der Fachgruppe Verfahrenstechnik des Vereins Deutscher Ingenieure mehrfach besprochen worden. Dabei hat sich gezeigt, daß eine abschließende Stellungnahme noch nicht möglich ist. Andererseits wird die Messung rheologischer Kenngrößen für immer weitere Kreise von Bedeutung. Es erscheint daher geboten, die heute verfügbaren einfachen Meßmethoden darzustellen. Wir beschränken uns dabei auf das für eine korrekte Bearbeitung praktischer rheologischer Meßaufgaben Notwendige.

Die Verfasser haben ihren Kollegen für Unterstützung und Anregung zu danken, bemerken jedoch, daß sie persönlich für diese Ausführungen verantwortlich und sich über die Grenzen ihrer Betrachtungen im klaren sind.

1. *Einleitung*

Fast alle Methoden der praktischen Viskosimetrie, die heute angewendet werden, sind zunächst nur für Newtonsche Flüssigkeiten entwickelt worden. Es liegt ihnen die Annahme zugrunde, daß die Viskosität η eine wirkliche Stoffkonstante, d. h. nur von den Zustandsgrößen Temperatur und Druck abhängig ist. Die Beziehung zwischen der in einer stationären zähen, laminaren Strömung (Strömungsgeschwindigkeit u in x-Richtung) auftretenden Schubspannung τ und dem Geschwindigkeitsgefälle du/dy ist in diesem einfachen Fall

$$\frac{du}{dy} = \dot{\gamma} = \frac{1}{\eta}\tau \qquad [1]$$

Die Geschwindigkeitsverteilung über den Strömungsquerschnitt (z. B. Kapillare, Zylinderspalt) ist einfach zu berechnen; Gl. [1] ist leicht zu integrieren. Nie darf aber übersehen werden, daß Gl. [1] auf eine zwar

häufig vorkommende, aber doch im ganzen sehr spezielle Stoffgruppe (Newtonsche Flüssigkeiten) beschränkt ist.

2. *Allgemeines Fließgesetz für viskose Flüssigkeiten ohne Elastizität* (kein Zeiteinfluß; es tritt stationäres Fließen ein)

Die meisten kolloiden, insbesondere makromolekularen Lösungen zeigen ein wesentlich komplizierteres Fließverhalten als Newtonsche Flüssigkeiten. Die überaus zahlreichen experimentellen Untersuchungen haben aber so vielfältige Erscheinungen und komplexe Vorgänge erkennen lassen, daß es im Augenblick nicht möglich ist, ein umfassendes Fließgesetz aufzustellen.

Es ist daher zunächst grundsätzlich falsch und führt — abgesehen von speziellen Ausnahmen — zu Trugschlüssen, wenn man bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten von dem einfachen Ansatz [1] für Newtonsche Flüssigkeiten ausgeht. Man kann nur den Newtonschen Ansatz [1] dazu benutzen, um die „äquivalente Viskosität" anzugeben, d. h. die Viskosität, die eine Newtonsche Flüssigkeit haben müßte, um bei dem bestimmten vorliegenden Strömungsproblem den gleichen Strömungswiderstand zu ergeben wie die nicht-Newtonsche Flüssigkeit. Es wäre aber grundsätzlich falsch, diese „äquivalente Viskosität η_a", auch „scheinbare (fiktive) Viskosität" genannt, als eine charakteristische Stoffgröße für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten zu betrachten*). η_a ist lediglich eine rechnerische Vergleichsgröße unter den jeweils gegebenen Voraussetzungen. Auch Meskat (22) weist darauf hin, daß diese Größe η_a (in der deutschen Literatur oft mit η' bezeichnet) im Bereich praktischer Messungen nicht entbehrt werden kann.

Um überhaupt bei experimentellen rheologischen Untersuchungen reproduzierbare und von der speziellen Versuchsanordnung unabhängige Ergebnisse zu erhalten, muß man sich meist darauf beschränken, die Materie sehr speziellen einfachen Verformungen zu unterwerfen und die sich ergebenden Spannungen zu untersuchen. Die einfache Scherbewegung, bei der benachbarte Flüssigkeitsschichten ohne Querbewegungen (laminar) übereinander gleiten, stellt in allen Fällen den zweckmäßigsten und am besten zu kontrollierenden Verformungsvorgang dar. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt, d. h. das Strömungsprofil, sich mit dem Fließverhalten ändert. Wichtige Voraussetzungen für die zu betrachtenden Strömungen sind weiterhin: die äußeren Kräfte sollen senkrecht auf den freien Oberflächen stehen, und die Spannungsverteilung längs der begrenzenden Wände (z. B. Rohrwand) soll konstant sein. Es werden auch nur stationäre laminare Strömungen betrachtet oder solche, bei denen die Strömung zum überwiegenden Teil stationär ist (d. h. solche, bei denen der Einfluß der Einlaufvorgänge in erster Näherung zu vernachlässigen ist).

Meßverfahren, die die vorstehenden Bedingungen erfüllen, sind das Kapillarverfahren, das Couette-Verfahren und das Zylinder-Fallkörper-Verfahren.

Rechnerisch sind für die nicht-Newtonschen Flüssigkeiten zunächst Verformungsgeschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung nicht mehr proportional. Darüber hinaus kann nur gesagt werden, daß im stationären Fall irgend ein funktioneller Zusammenhang zwischen $\frac{du}{dy}$ und τ besteht. An die Stelle von Gl. [1] tritt somit die Beziehung Gl. [2]; die für eine große Reihe viskoser Flüssigkeiten angesetzt werden darf (stationäres Fließen, kein Einfluß der Zeit bzw. Vorgeschichte):

$$\frac{du}{dy} = f(\tau) \qquad [2]$$

Auch die rein empirische (nicht theoretisch begründete) Gl. [2] enthält einige Voraussetzungen, die allgemein nicht erfüllt zu sein brauchen; vorausgesetzt wird hier und für alle folgenden Betrachtungen vor allem, daß die untersuchte Flüssigkeit in gewisser Annäherung als homogen und isotrop angenommen werden darf (dies auch im strömenden Zustand). In vielen Fällen sind diese Annahmen genügend verwirklicht, so daß die folgenden Betrachtungen für viele Stoffe der Praxis in erster Näherung zu richtigen und befriedigenden Ergebnissen führen.

Es ist meistens unmöglich, die differentialen Größen in Gl. [2] oder den Verlauf der auftretenden Variablen, z. B. der Geschwindigkeit, zu messen; einmal weil die Abmessungen der Geräte im allgemeinen

*) Die Wahl der Bezeichnung η_a (äquivalente Viskosität) hat den Vorteil, mit dem angelsächsischen η_a (apparent viscosity) übereinzustimmen.

zu klein sind (kleiner Kapillardurchmesser, geringe Zylinderspaltbreite), und dann, weil eingebrachte Sonden die Strömung unkontrollierbar stören würden. Die Differentialgleichung [2] kann daher nicht unmittelbar als Grundlage der Auswertung experimenteller Daten benutzt werden, ebenso wenig wie dies bei Gl. [1] für die Newtonschen Flüssigkeiten möglich war. Beide müssen vielmehr jeweils integriert werden, um auswertbare Beziehungen zwischen den experimentell erfaßbaren, d. h. mit Hilfe von praktischen Viskosimetern erhaltenen Größen zu gewinnen. Während diese Integration unter den Voraussetzungen von Gl. [1] leicht möglich war, treten im Fall der Gl. [2] größere Schwierigkeiten auf; sie sind dadurch bedingt, daß man die Stoffkonstanten, die in der Funktionsbeziehung Gl. [2] enthalten sind, nicht kennt.

Das Problem, aus viskosimetrischen Messungen zu ermitteln, wie die funktionelle Beziehung Gl. [2] bei einem bestimmten zu untersuchenden Stoff konkret aussieht, kann dann von zwei Seiten her angegriffen werden, die im folgenden kurz zusammengefaßt seien.

2. 1 *Ermittlung des Fließgesetzes aus experimentellen Daten mit einfachen Viskosimetern* (die Funktion f ist nicht bekannt)

In diesem allgemeinen Fall kann man aus den experimentellen mit üblichen Meßgeräten ermittelten (integralen) Daten z. B. aus dem Strömungsvolumen und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit die Funktion f nur durch Lösung einer Integralgleichung gewinnen. Diese Rechnung ist für die wichtigsten praktischen, d. h. einfachen viskosimetrischen Verfahren, nämlich

a) für das Kapillar(Rohr)-Verfahren (Hagen-Poiseuille) und
b) für das Couette-Verfahren durchgeführt worden; sie läßt sich auch
c) für den Fall des axial bewegten konzentrischen Zylinders (Zylinder-Fallkörper-Verfahren) ausführen.

Für die genannten drei Viskosimeter, welche die wichtigsten Typen darstellen, lauten die Gleichungen, die zu lösen sind:

a) Kapillar-Viskosimeter, Abb. 1 für die Meßgröße „Mittlere Strömungsgeschwindigkeit“

$$\bar{u} = \frac{R}{\tau_m^3} \int \tau^2 f(\tau)\, d\tau \qquad [3]$$

(Integrationsgrenzen 0 und τ_m)

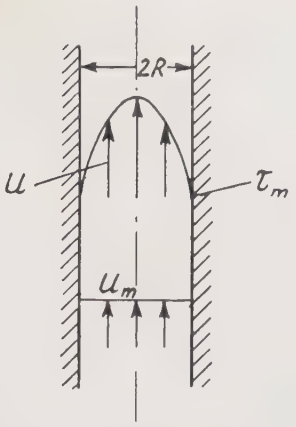


Abb. 1. Schema der Strömung beim Kapillar-Viskosimeter

u = örtliche Strömungsgeschwindigkeit
$\bar{u}$ = mittlere Strömungsgeschwindigkeit
$2R$ = Durchmesser der Kapillare
τ_m = maximale Schubspannung am Rand (im Scheitelpunkt des Geschwindigkeitsprofils ist die Schubspannung 0)

b) Rotations-Viskosimeter, Abb. 2 für die Meßgröße „Winkelgeschwindigkeit des rotierenden äußeren Zylinders“

$$\Omega = \frac{1}{2} \int \frac{f(\tau)}{\tau}\, d\tau \qquad [4]$$

(Integrationsgrenzen τ_i und τ_a)

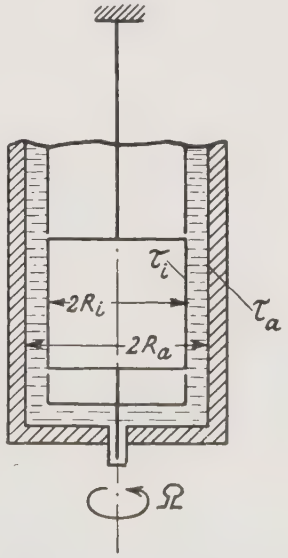


Abb. 2. Schema des Rotations-Viskosimeters

Ω = Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders
$2R_a$ = Durchmesser des äußeren rotierenden Zylinders
$2R_i$ = Durchmesser des inneren Zylinders, der an einem Torsionsfaden hängt
τ_a = Schubspannung am äußeren Zylinder
τ_i = Schubspannung am inneren Zylinder

c) Zylinder-Fallkörper-Viskosimeter (zylindrischer Fallkörper im konzentrischen Hohlzylinder), für die Meßgröße „Sinkgeschwindigkeit des zylindrischen Fallkörpers“

$$\frac{dh}{dt} = R_i\,\tau_i \int \frac{f(\tau)}{\tau^2}\,d\tau \qquad [5]$$

(Integrationsgrenzen τ_i und τ_a)

Aus diesen Ansätzen wäre jeweils die Funktion $f(\tau)$ auszurechnen. Lösungen von [3] wurden von Rabinowitsch (1, 2), Philippoff (4), Saal und Köhns (3), Krieger und Maron (5); für [4] von Pawlowski (10), Schultz-Grunow und Weymann (16) sowie von Krieger und Maron (5) angegeben. Die allgemeinste Auswertung stammt von Krieger und Maron; sie benutzen für ihre Lösung die folgende Grundform:

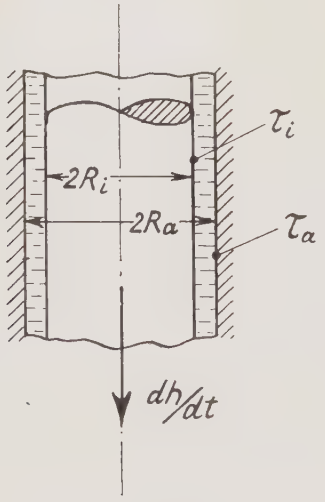


Abb. 3. Schema des Zylinder-Fallkörper-Viskosimeters
$2\,R_a$ = Durchmesser des ruhenden äußeren Hohlzylinders
$2\,R_i$ = Durchmesser des zylindrischen Fallkörpers
τ_a, τ_i = Schubspannungen an der äußeren und inneren Zylinderwand
dh/dt = Fallgeschwindigkeit des inneren Zylinders (Fallkörper)

$$\frac{f(\tau_m)}{\tau_m} = \Phi_a \cdot [1 + \Delta(\tau)] \qquad [6]$$

In Gl. [6] ist $\Delta(\tau)$ eine Korrektion, die die Abweichung vom einfachen Newtonschen Verhalten darstellt und für jedes benutzte Gerät eine spezielle Form hat, und Φ_a die „äquivalente Fluidität“ $\Phi_a = 1/\eta_a$, die man erhalten hätte, wenn das Newtonsche Gesetz noch gültig wäre. Im einzelnen gilt:

2.11 Kapillar-Viskosimeter

Die meßbaren Integralgrößen sind hier: Kapillarradius R, Länge L der Kapillare; Aufgezwungenes Druckgefälle $\frac{\Delta p}{L}$; Strömungsvolumen Q in der Zeiteinheit.

Ferner werden benutzt:
die maximale Schubspannung am Rande

$$\tau_m = \frac{R\Delta p}{2L}, \qquad [7]$$

die äquivalente Fluidität

$$\Phi_a = \frac{8\,L\,Q}{\pi R^4\,\Delta p}, \qquad [8]$$

und als neue Variable

$$D = \frac{4\,Q}{\pi\,R^3}, \qquad [9]$$

die oft an Stelle des differentiellen Geschwindigkeitsgefälles (du/dy) eingeführt wird. D hat auch reale Bedeutung; beim Kapillarviskosimeter bedeutet D den maximalen Wert von $\frac{du}{dy}$, der an der Rohrwand auftritt:

$$D = \left(\frac{du}{dy}\right)_R = \dot{\gamma}_{\max}$$

Die Rechnung führt zu folgendem Ergebnis:

$$\Delta(\tau) = \frac{1}{4}\,\frac{d\,\log \Phi_a}{d\,\log \tau_m} \qquad [10]$$

und die gesuchte Funktion f erhält man aus

$$\frac{f(\tau_m)}{\tau_m} = \Phi_a\,(1 + \Delta(\tau)) \qquad [11]$$

Für das Kapillar-Viskosimeter ist Gl. [11] identisch mit zwei anderen Formulierungen, von denen die eine von Weißenberg und Rabinowitsch und die andere von Philippoff stammt.
Weißenberg und Rabinowitsch (1, 2):

$$f(\tau_m) = \frac{3\,Q}{\pi\,R^3} + \frac{\tau_m}{\pi\,R^3}\,\frac{dQ}{d\tau_m} \qquad [12]$$

Philippoff (4):

$$f(\tau_m) = \frac{3}{4}D + \frac{\tau_m}{4}\,\frac{dD}{d\tau_m} \qquad [13]$$

2.12 Rotations-Viskosimeter

Die Lösung von Krieger und Maron (5) ist hier auf folgender Basis aufgebaut:

Als integrale meßbare Größen werden benutzt:
Radius des rotierenden äußeren Zylinders R_a
Radius des aufgehängten inneren Zylinders R_i,

Durchmesser (Radien)-Verhältnis $s = \frac{R_a}{R_i}$

Länge L des inneren Zylinders,

Winkelgeschwindigkeit Ω des äußeren Zylinders und das Moment M

$$M = 2\pi R_i^2 \cdot L \tau_i = 2\pi R_a^2 \cdot L \tau_a \qquad [14]$$

wobei τ_i und τ_a die Schubspannungen am Rand der beiden Zylinder sind. Wiederum ist es nützlich, die äquivalente Fluidität Φ_a einzuführen:

$$\Phi_a = \frac{4\pi L \Omega}{M} \frac{R_i^2 \cdot R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} - 2\Omega \frac{s^2}{\tau_i (s^2 - 1)} \qquad [15]$$

Unter Benutzung der vorstehenden Größen erhält man schließlich folgende Lösungen unter zwei verschiedenen experimentellen Voraussetzungen:

2. 121 Versuche bei gegebenem rotierenden äußeren Zylinder (Radius R_a) mit einem einzigen aufgehängten inneren Zylinder vom Radius R_i bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten Ω. Man erhält Φ_a als Funktion von τ_i:

$$\frac{f(\tau_i)}{\tau_i} = \Phi_a \left[1 + k_1 \frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_i} + k_2 \left(\frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_i}\right)^2\right] \qquad [16]$$

d. h.

$$\Delta(\tau) = k_1 \frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_i} + k_2 \left(\frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_i}\right)^2 \qquad [17]$$

wobei

$$k_1 = \frac{s^2 - 1}{2 s^2}\left(1 + \frac{2}{3} \ln s\right) \text{ und } k_2 = \frac{s^2 - 1}{6 s^2} \ln s \qquad [18]$$

2. 122 Eine einfachere Lösung erhält man, wenn man Versuche mit einem solchen Rotations-Viskosimeter macht, bei welchem z. B. die Ablenkung an zwei verschiedenen Innenzylindern beobachtet wird (Radien R_{i1} und R_{i2}), bei gleichbleibendem Außenzylinder (R_a) und für das gleiche Moment M, vgl. Abb. 4.

Dann gilt, wenn Φ_{a1} und Φ_{a2} die zugehörigen Φ-Werte und $s_1 = R_a/R_{i1}$; $s_2 = R_a/R_{i2}$ sind:

$$\Delta(\tau) = \left[\frac{\log(\Phi_{a1} / \Phi_{a2})}{\log(s_2^2 - 1)/(s_1^2 - 1)}\right]_M \qquad [19]$$

2. 13 Zylinder-Fallkörper-Viskosimeter (13, 19, 20)

Meßbare Größen:

Radius des inneren axial bewegten Zylinders R_i;

Radius des festen äußeren Zylinders R_a;

$R_a/R_i = s$;

Fallgeschwindigkeit des inneren Zylinders $\Delta h/\Delta t$;

wirkende Gesamtkraft P (Gewicht des inneren Zylinders + Zusatzlast);

Länge des inneren Zylinders L.

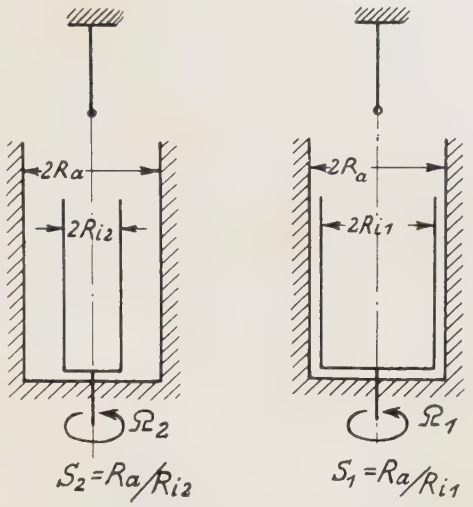


Abb. 4. Schema des Rotationsverfahrens nach Krieger-Maron mit zwei verschiedenen Innenzylindern

$2 R_a$ = Durchmesser des äußeren rotierenden Zylinders (cup)

$2 R_{i1}$ = Durchmesser des ersten Innenzylinders (bob)

$2 R_{i2}$ = Durchmessser des zweiten Innenzylinders (bob)

Ω_1, Ω_2 = Winkelgeschwindigkeiten des äußeren Zylinders, die dadurch gegeben sind, daß in beiden Fällen dasselbe Drehmoment auf den Innenzylinder ausgeübt wird

Dann gilt:

Schubspannung am inneren Zylinder

$$\tau_i = \frac{P}{2\pi R_i L}$$

Als Hilfsvariable führt man hier zweckmäßig das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D ein:

$$D = \frac{2 \Delta h/\Delta t}{(R_a + R_i) \ln s};$$

die äquivalente Fluidität ist

$$\Phi_a = \frac{2\pi L \Delta h/\Delta t}{P \ln s} \qquad [20]$$

Für dieses Gerät (Segel 1903, Pocchettino 1914) findet sich ein Ansatz bei Philippoff. (Achtung dort Druckfehler!)

Eine explizite Lösung ist nicht bekannt; Pawlowski (10) weist auf eine Lösungsmöglichkeit hin.

2. 14 Anweisung zur praktischen Anwendung der Formeln

In den angegebenen Lösungen kommen außer der unbekannten Funktion $f(\tau)$ nur experimentell zu ermittelnde Größen vor, z. B. das Strömungsvolumen Q und die treibende Druckdifferenz Δp.

Aus diesen gemessenen Daten errechnet man die äquivalente Fluidität Φ_a und die

Schubspannung τ_m im Verfahren nach Krieger-Maron oder die Größen D und τ_m z. B. nach Burgers und Scott-Blair. Am übersichtlichsten ist die Darstellung nach Krieger-Maron. Aus den Versuchsdaten jedes Meßverfahrens errechnet man Φ_a und den zugehörigen Wert von τ_m. So kann man dann ein log Φ_a, log τ_m-Diagramm zeichnen, Abb. 5, und gewinnt die Funktion $f(\tau)$ bzw. $f(\tau_m)/\tau_m$ auf einfachem Weg, der am Beispiel des Kapillarverfahrens erläutert sei:

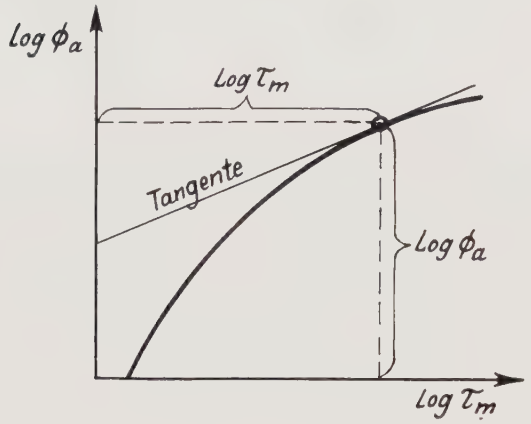


Abb. 5. Diagramm log Φ_a über log τ_m (Fließkurve)

Aus den Versuchsergebnissen Φ_a als Funktion von τ_m zeichnet man die Kurve log Φ_a über log τ_m. Für eine bestimmte Schubspannung τ_m, berechnet nach Gl. [7], entnimmt man dem log Φ_a, log τ_m-Diagramm den zu τ_m zugehörigen Wert Φ_a, der nach Gl. [8] berechnet worden war.

Weiterhin liefert die Kurve die Neigung $\frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_m}$. Aus dem Wert Φ_a und der Neigung $\frac{d \log \Phi_a}{d \log \tau_m}$ kann man schließlich $A(\tau)$ für den betrachteten τ_m-Wert nach Gl. [10] berechnen und in Gl. (11) einsetzen.

Die Funktion f kann damit punktweise empirisch mit Gl. [11] ermittelt werden. Diese Funktion f ist unabhängig vom Meßverfahren und Meßgerät; alle drei Verfahren 2. 12 bis 2. 14 müssen ein und dieselbe Funktion $f(\tau)$ liefern.

2. 2 *Integration von Gl.* [2] *unter Annahme einer bestimmten Fließformel*

Der zweite mögliche Weg beruht darauf, daß man die Funktion $f(\tau)$ in Gl. [2] von vornherein kennt oder voraussetzt. Man kann dann Gl. [2] integrieren und hat eine Beziehung zwischen integralen Meßgrößen. Diese Beziehung läßt sich experimentell nachprüfen, und bei Übereinstimmung hat man nachgewiesen, daß die untersuchte Flüssigkeit das angenommene Fließgesetz erfüllt. Solche Ansätze sind von verschiedenen Verfassern gemacht worden; einige wichtige Fließformeln seien aufgeführt:

2. 21 Die Potenzformel von Wo. Ostwald (4), als Zahlenwertgleichung geschrieben:

$$\frac{dv}{dy} = k \tau^n \qquad [21]$$

(integriert z. B. für die Kapillare bei Philippoff).

2. 22 Die sinh-Formel von Prandtl (7), vgl. 4. 1:

$$\frac{du}{dy} = C \sinh\left(\frac{\tau}{A}\right) \qquad [22]$$

Diese ist besonders ausführlich behandelt worden. Prandtl-Vandrey (7) haben sie exakt auf die Kapillare (Rohrströmung), Schultz-Grunow und Weymann (16) auf die Couette-Strömung angewendet. W. Tillmann (6) hat die Rechnung mit Gl. [22] und anschließend eine Auswertung früherer Versuche in beiden Fällen durchgeführt.

2. 23 Das Fließgesetz von Bingham (4) führt zu einer Lösung, die der für Newtonsche Flüssigkeiten vergleichbar wird, wenn man jeweils als unabhängige Variable nicht die Schubspannung, sondern die Differenz Schubspannung — Fließfestigkeit einführt. Es stellt einen Stoff dar, der plastisch fließt, d. h. erst oberhalb einer Grenzschubspannung (Fließfestigkeit) τ_o zu fließen beginnt:

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{\eta}(\tau - \tau_o) \qquad [23]$$

Gl. [23] ist nur der einfachste Fall des plastisch-viskosen Verhaltens.

3. *Praktische Anweisungen für viskosimetrische Messungen*

Als Fundamental-Viskosimeter, mit welchen auch nicht-Newtonsche Flüssigkeiten untersucht werden können, sind entsprechend den vorhergehenden Abschnitten und Erläuterungen am besten geeignet:

das Kapillar-Viskosimeter,
das Rotations-Viskosimeter,
das Zylinder-Fallkörper-Viskosimeter (koaxiale Zylinder).

Es kann aber bei keinem der drei Typen

von Viskosimetern im einzelnen ein bestimmtes Meßgerät empfohlen werden. Einmal ist die Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit der zu untersuchenden Stoffe viel zu groß, sodann kommt besonders bei Rotationsviskosimetern und den Zylinder-Fallkörper-Viskosimetern als weiterer Grund hinzu, daß die meßtechnische Entwicklung noch nicht ausgereift ist und in fast allen Fällen nur einzelne Laboratoriumsgeräte spezieller Bauart hergestellt worden sind. Für alle Meßverfahren und in allen Fällen bleibt wie bei viskosimetrischen Messungen die sichere Bestimmung der Temperatur und die Konstanthaltung der Temperatur von besonderer Bedeutung. Im einzelnen kann folgendes bemerkt werden:

3. 1 *Kapillar-Viskosimeter* (13, 17, 18)

Über die allgemeinen Fehlerquellen bei viskosimetrischen Messungen, besonders beim Kapillar-Viskosimeter, wird z. Zt. im Arbeitsausschuß D 7 — Viskosität — des FNM ein Normblattentwurf bearbeitet, auf den verwiesen werden kann.

Eine sichere viskosimetrische Messung der Kapillare oder im Rohr setzt voraus, daß wirklich stationäres Fließen vorliegt und daß das Strömungsprofil über die ganze Länge der Kapillare unverändert bleibt, mit anderen Worten, daß keinerlei Einlaufstörungen auftreten*) und daß das Druckgefälle längs des Rohres konstant ist. Diese Forderung ist bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten besonders wichtig, und man muß in manchen Fällen daher den Verlauf des Druckgefälles messen können. Ein Meßverfahren, Drucke und Schubspannungen längs der Rohrwand zu ermitteln, haben Schultz-Grunow und Weymann mit ihrem Rohr-Viskosimeter entwickelt, bei welchem der Druck an beliebigen Punkten längs des Rohres ohne Beeinflussung der Strömung auf elektrischem Weg (Dehnungsstreifen) gemessen werden kann (16).

3. 2 *Das Rotations-Viskosimeter* (12, 13, 14)

Auch hier ist die normale Voraussetzung konstantes Drehmoment und Winkelgeschwindigkeit. Meist rotiert der äußere Zylinder, während der innere durch das von der Flüssigkeit übertragene Moment um einen gewissen Winkel verdreht wird. Der Hauptvorteil des Zylinder-Rotations-Viskosimeters gegenüber dem Kapillarverfahren besteht — zunächst wenigstens bei Newtonschen Flüssigkeiten — darin, daß die Variation des Geschwindigkeitsgefälles über der Spaltbreite viel geringer ist als die Veränderung des Geschwindigkeitsgefälles über dem Kapillarquerschnitt beim Kapillarverfahren; dabei ist vorausgesetzt, daß ein bestimmtes Verhältnis von Spaltbreite zu Radius eingehalten wird. Bei einem üblichen Gerät ändert sich das Geschwindigkeitsgefälle zwischen dem inneren und dem äußeren Zylinder im allgemeinen um weniger als den Faktor 2; dies Verhältnis kann aber bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten beim gleichen Gerät nach Wratten (14) bis zum 50fachen betragen, so daß der erwähnte Vorteil oft verschwindet. Die wichtigste Fehlerquelle ist die Störung der Strömung an den Enden der endlich langen Zylinder. Weitere Fehlerquellen sind die nicht zentrische Lage des Innenzylinders, Reibungsverluste an Lagerstellen, ferner ein ungünstiges Verhältnis von Spaltbreite zu Radius. Die Erwärmung der Flüssigkeit im Spalt wird oft zu Unrecht unterschätzt; sie ist manchmal der Anlaß einer falschen Temperaturangabe. Während die meisten bisher genannten Fehlerquellen auch bei Newtonschen Flüssigkeiten beachtet werden müssen, kommt bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten als besondere neue Fehlerquelle der „Weissenberg-Effekt" hinzu (15, 21).

3. 3 *Das Zylinder-Fallkörper-Viskosimeter* (13)

Bislang ist dieses Verfahren für genaue Messungen verhältnismäßig wenig angewendet worden, obwohl es eine ganze Reihe von meßtechnischen Vorteilen bietet. Man erkennt dies daran, daß es weit mehr als das Rotations-Viskosimeter nach Couette für technisch einfache, wenn auch physikalisch unvollkommene, Ausführungsformen als Grundlage gedient hat. Die Berechnung für Newtonsche Flüssigkeiten ist einfach; jedoch müssen die Strömungsstörungen an den Enden des Fallzylinders beachtet werden. Die technische Ausführung ist sicher einfacher als beim Rotations-Viskosimeter; allerdings ist die theoretische Berechnung und damit Eliminieren der Endeinflüsse nicht möglich. Man kann vielleicht erwarten, daß dieses Meßverfahren in Zukunft mehr Bedeutung gewinnen wird. Auf den Umstand, daß dieses Ver-

*) d. h. nur solche, die vernachlässigbar sind oder als geringe Korrekturen berücksichtigt werden können (lange Kapillaren).

fahren bis jetzt überraschend wenig benutzt worden ist, hat bereits Philippoff hingewiesen.

4. Beispiel des theoretischen Ansatzes für ein Fließgesetz viskoser Flüssigkeiten mit Elastizität

Überlegungen von Eyring (8, 9) ergaben einen Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle und der Schubspannung, welcher in manchen einfachen Fällen richtig sein mag. Mit 3 Stoffkonstanten G, A und C lautet diese dem Maxwellschen Ansatz entsprechende Beziehung:

$$\frac{du}{dy} = \frac{\tau}{G} + C \sinh\left(\frac{\tau}{A}\right)$$

In diesem Ansatz stellt das erste Glied den elastischen und das zweite Glied den viskosen Teil dar. Wird der elastische Teil vernachlässigt, so erhält man Gl. [22].

Praktisch ist der Eyringsche Ansatz noch wenig erprobt worden.

5. Allgemeines Klassifikations-Schema von Fließkurven

Im allgemeinen ist der mathematische Zusammenhang zwischen den meßbaren Variablen, d. h. das wirkliche Fließgesetz unbekannt. Experimentell kann man „Fließkurven" messen, d. h. ein integrales (mittleres) oder spezielles Geschwindigkeitsgefälle D z. B. bei Messungen mit Kapillaren

$$D = \left(\frac{du}{dy}\right)_{\max} = \frac{4\,Q}{\pi\,R^3}$$

(s. Abschnitt 2. 11) als Funktion einer Schubspannung τ; es kann z. B. bei der Kapillare $\tau_{\max} = \tau_R$ als Variable gewählt werden. Zwischen der Gestalt solcher Fließkurven und dem Verformungstypus des fließenden Stoffes besteht zweifellos ein Zusammenhang, doch muß man sich vorläufig auf ein qualitatives Klassifikationsschema dieser Fließkurven D, τ beschränken.

Ein solches älteres Schema ist z. B. von Burgers und Scott Blair (10) nach Vorgang des British Rheologists's Club entwickelt worden (vgl. auch W. Scheele (11)). In diesem Schema werden die wichtigsten Typen der vorkommenden Fließkurven zusammengestellt, und es wird versucht, einen Zusammenhang aufzuzeigen zwischen dem Verlauf der einzelnen typischen Kurven und den Grundformen des mechanischen Verhaltens bei Verformung: rein-viskos, plastisch, elastisch. Natürlich kann dieser Versuch nur eine sehr vereinfachte Darstellung der überaus mannigfaltigen Möglichkeiten des Verformungsverhaltens der Stoffe bieten, aber das Schema erlaubt doch eine gewisse Klassifikation und wird in manchen Fällen nützlich sein.

Von vornherein muß aber darauf hingewiesen werden, daß der angedeutete Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Fließkurve und dem Verformungstypus keineswegs eindeutig ist. Ein eindeutiger Zusammenhang besteht nur bei den Stoffgruppen, die ein ideales Grenzverhalten zeigen, also z. B. für die rein-viskose Flüssigkeit mit Newtonschen Verhalten auf der einen Seite und für den ideal-elastischen Stoff (Hookesches Gesetz) auf der anderen Seite. Alle Verformungs- und Fließvorgänge, die sich durch Zusammensetzung der Grundformen deuten lassen, ergeben mehrdeutige Fließkurven. Man kann also nicht sagen: eine Kurve von bestimmtem Typus spiegele das Verhalten des allgemein viskosen Stoffes wieder, vielmehr kann eine ähnliche Kurve auch bei einem Stoff gemessen werden, dessen Verhalten sowohl Viskosität als auch Elastizität in sich schließt. Nur mit dieser Einschränkung können solche Schemata brauchbar benutzt werden.

Literatur

1. Grundlagen

1) Eisenschitz, R., B. Rabinowitsch und K. Weißenberg, Mitteilung der deutschen Materialprüfungsanstalten, **1929**, Sonderheft 8, S. 91.

2) Rabinowitsch, B., Z. Phys. Chem. **145**, 1 (1929).

3) Saal, R. und P. Köhns, J. Inst. Petr. Techn. **19**, 176 (1933).

4) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide (Dresden 1942).

5) Krieger J. M. und S. Maron, J. appl. Phys., Part I **23**, 147 (1952); Part II **24**, 134 (1953); Part III **25**, 72 (1954).

6) Tillmann, W., Kolloid-Z. **131**, 66 (1953).

7) Prandtl, L. und F. R. Vandrey, Fließgesetz normal zäher Stoffe im Rohr, Z. angew. Math. Mech. **30**, 169 (1950).

8) Eyring, H., J. Chem. phys. **4**, 283 (1936).

9) Tobolsky, Powell, Eyring in Burk and Grummit, The chemistry of Large Molecules S. 180 (New York 1943).

10) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **130**, 129 (1953).

11) Burgers J. und G. W. Scott Blair, Proc. 1. Int. Rheol. Congr. 1948, ferner Scheele, W., Kolloid-Z. **128**, 32 (1952).

2. Meßtechnik

12) Guy Barr, A monograph of viscometry (1931).

13) Amer. Soc. for testing materials Committee E 1, Vol. **51**, 1951 (H. Markwood).

14) Wratten, R., Proc. 2. intern. Congress on Rheology (London 1954), S. 181.
15) Schreck und Wille, Kolloid-Z. **126**, 98 (1952); K. Weißenberg, Abhandl. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-math. Kl. Nr. 2 (1931); K. Weißenberg, Mechanik deformierbarer Körper, Mitt. Materialprüfanst. **1932**, Sonderheft 19, S. 54.
16) Schultz-Grunow, F. und H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953).; Neue Methoden zur Messung von Fließkurven.
17) DIN 51561 (1954).
18) DIN 51562 (1954).
19) Segel, M., Über eine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper, Phys. Z. **4**, 493 (1903).
20) Pocchettini, Nuovo Cimento 8, 77 (1914).
21) Ward, A. F. H. und Lord, Proc. 2 nd Int. Congress on Rheology Oxford (London 1954) S. 214.
22) Meskat, W., Strukturviskoses Fließen (inhomogene Medien) in Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie (München-Berlin 1951), Bd. 1, S. 67.

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere Universität Marburg/Lahn

Bewegungserscheinungen bei Kristallisation von Kampfer aus Lösungen in Wasseroberfläche

Von F. H. Müller und F. Krum

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1955)

Das Phänomen des Kampfertanzes auf Wasser ist ein bekannter Effekt. Pulsierende und tanzende Bewegungen bei dem flüssigen o-Toluidin auf reiner Wasseroberfläche ist ebenso bekannt.

Unseres Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet ist die Tatsache, daß eine Lösung von Kampfer z. B. in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol beim Aufbringen auf Wasser ganz ähnliches Verhalten wie das o-Toluidin zeigt. Die Pulsation der auf Wasser schwimmenden Linsen solcher Lösungen tritt allerdings erst dann ein, wenn durch Verdampfen des Lösungsmittels eine ausreichende Konzentration erreicht ist.

Läßt man den Vorgang weiter ablaufen, so kippt die Erscheinung offensichtlich mit Erreichen oder Überschreiten der Sättigungskonzentration in der Lösung in einen anderen Vorgang um. Aus dem Rand der Linse schießen flächenhafte Kampferkristalle hervor. Aus Lösung können hierbei neben Flächenkristallen noch sternchenähnliche Gebilde stehen (Abb. 1).

Man kann das Herauswachsen der flächenhaften Kampferkristalle noch besser von einem auf dem Rand aufliegenden Filtrierpapierstreifen, auf dem einige Kampferkristalle liegen und der mit Tetrachlorkohlenstoff getränkt wird, erzielen. Abb. 3 zeigt eine Serie von aufeinanderfolgenden Aufnahmen dieser intensiven Bewegungen. Die herauswachsenden Flächenkristalle spleißen auf und brechen in Schollen; denn

Abb. 1. Auskristallisation von Kampfer aus C_6H_6-Linsen auf Wasser.

Abb. 2. Kampferkristallisation aus Lösung in CCl_4. Es sind aus der übersättigten Lösung angelöste Kampferkristalle mit heraus geschleudert worden, die noch jeder für sich bis zum endgültigen Verbrauch des an ihnen haftenden CCl_4 auskristallisiert sind.

Abb. 3a

Abb. 3c

Abb. 3b

Abb. 3d

Abb. 3a bis d. Verlauf der Kristallisation von Kampfer aus einer Lösung in CCl_4. Zeitlicher Abstand der Aufnahmen 5 sec.

Abb. 4a. Eine CCl_4-Kampfer-Linse ist auskristallisiert. Es sind noch einige ungesättigte Linsen auf der Wasseroberfläche zu sehen.

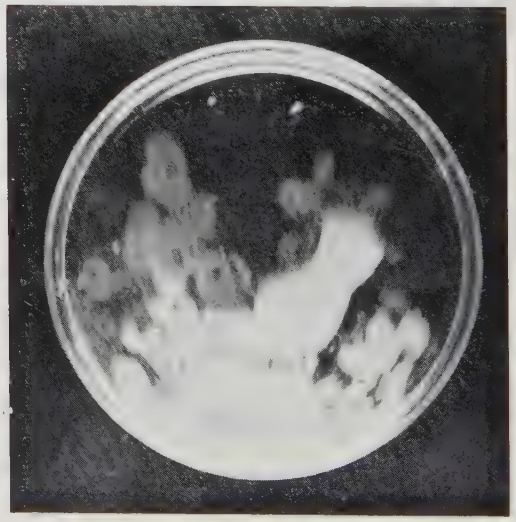


Abb. 4b. Beim Berühren der Gefäßwand kristallisiert gerade eine weitere Linse aus.

sie sind ziemlich starr. Zuweilen werden auch sich bildende kompaktere Kristallstücke mitgerissen, die dann anschließend wiederum einen kleinen Sternhimmel erzeugen (Abb. 2). Grundsätzlich den gleichen Vorgang gestatten auch wasserlösliche Lösungsmittel wie Aceton und Methanol zu erzielen, jedoch weniger deutlich ausgeprägt.

Marcelin[1]) zeigte, daß die Kampferbewegung offensichtlich nicht allein auf dem Wegschießen einzelner Moleküle in die Oberfläche besteht, sondern daß Stücke molekularer Schichten und kleine Kristallsplitter emittiert werden. Es ist zu vermuten, daß schon die pulsierende Bewegung der flüssigen Linsen durch derartiges Herausschießen von Kristallsplittern, aus der konzentrierten Lösung abgeschieden, verursacht wird. Trifft eine solche pulsierende Linse bei ihrer Bewegung an die Wand, so ist eine fast eruptionsartige Ausbreitung zu ersehen (Abb. 4). Aus der Verwischung der Konturen und der Belichtungszeit lassen sich dabei Ausbreitungsgeschwindigkeiten bis 2,5 cm pro Sekunde feststellen. Es handelt sich hier offensichtlich um Aufhebung eines übersättigten Zustandes unter Ausbildung einer flächenhaften Kristallisation.

[1]) Marcelin André, Oberflächenlösungen (Dresden 1933). Seite 277.

Zusammenfassung:

Anhand einiger Abbildungen werden Bewegungsvorgänge von Tropfen aus benzolischer Kampferlösung auf Wasser, sowie Vorgänge der Oberflächenauskristallisation des Kampfers beschrieben.

Patentbericht

Sintern von Metallen bzw. Metallkombinationen

Von Bruno Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 21. Dezember 1954)

Allgemeines

Im Rahmen der Patentfortschrittsberichte ist wiederholt über verwandte Gebiete referiert worden (1), so daß es gegeben schien, auch die Sinterungstechnik in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Es gibt so außerordentlich viele Arbeiten, Bücher und Patente darüber, daß hier im wesentlichen nur einige technisch besonders bemerkenswerte neue Beiträge herausgegriffen und die deutschen Patente kurz betrachtet werden können. Die Sinterverfahren der Pulvermetallurgie, deren Besprechung an dieser Stelle zumeist interessiert, sind entwicklungsmäßig in ihrer Grundtechnik mehr oder weniger abgeschlossen. Ihre Anwendung auf neue Gebiete öffnet aber so wichtige Ausblicke, daß als bemerkenswerteste Beispiele dafür die Cermets und das Sinteraluminium bzw. einige weitere Veröffentlichungen z. B. über Verwendung in Atomkraftzentralen usw. etwas näher gewürdigt seien. Es geschieht das nicht nur aus praktisch-technischen Erwägungen heraus, sondern auch deshalb, weil darüber im deutschen Fachschrifttum erst verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen vorliegen.

Der Leiter der metallurgischen Forschungsabteilung der USA-Marine bezeichnet (2) die Suche nach Werkstoffen, die bei hohen Temperaturen ihre Festigkeit behalten, als das überhaupt größte technische Problem der Jetztzeit. Gelänge es, an den „heißen Enden" von Turbinen Temperaturen von 1370—1425° C, d. h. in den letzten Kompressionsstufen noch 537° C aufrecht zu erhalten, dann würde das bei erheblicher Leistungssteigerung einer Brennstoffersparnis von nicht weniger als 30% gleichzusetzen sein, so daß sich die Energieausbeute allein auf diese Weise ganz außerordentlich verbessern läßt. Die augenblicklich praktisch angestrebte Höchstbelastungstemperatur liegt in Dieselmaschinen bei etwa 1000° C. Unter möglichster Einsparung an selteneren Metallen können gegenwärtig im Dauerbetrieb etwas mehr als 870° C gehalten werden. Der Gasturbinenbau geht hinsichtlich hitzebeständiger Baustoffe folgende Wege: 1. Verwendung von Co-Cr-Ni-Legierungen oder dgl. bis 953° C, 2. Cermets (**cer**amic **metals**) mit Carbiden von Ti, B oder dgl., die aber noch immer nicht genügend duktil und schockfest sind, um allen Ansprüchen nachkommen zu können, und die außerdem mindestens 75% von knappen Metallen (Ni usw.) enthalten müssen, 3. Mo-Legierungen, die mit oberen Temperaturgrenzen von rund 1100° C die an sich besten sind, sobald sie gegen Oxydation und Verdampfung geschützt werden, und endlich 4. Anwendung von Kühlungen für Düsen, Kompressoren, Benutzung innengekühlter Turbinenflügel usw. Bei den meisten dieser Entwicklungen kommt pulvermetallurgischen Sinterverfahren sehr große Bedeutung zu. Wenn auch manche Edelstähle, Inconel, Hastelloy C oder Stellite unter günstigsten Betriebsbedingungen vielleicht noch mit 982° C beansprucht werden können (3), so hat die Weiterentwicklung unter Rückgriff auf keramische Massen nicht nur zu einer Verbesserung dieser letzteren, sondern auch zur technischen Einführung der selbstbindenden, monokristallinen reinen Oxyde von Al, Mg, Be, Zr oder Th (4) mit Schmelzpunkten (5) von 2050, 2500, 2520, 2715 bzw. 2800° C Veranlassung gegeben. Bei Reintonerde wird im Durchschnitt mit 1871° C Veranlassung gegeben. Bei Reintonerde wird im Durchschnitt mit 1871° C als praktischer Benutzungsgrenze in oxydierender oder reduzierender Atmosphäre, allerdings ohne stärkere mechanische Beanspruchung,

gerechnet. Magnesia wird oberhalb 1704° C reduziert. Zirkon, das praktisch bis 2607° C verwendbar ist, zeichnet sich durch besonders geringe Wärmeleitfähigkeit und niedrigen elektrischen Widerstand aus. BeO wirkt auf die Atmungsorgane toxisch. ThO_2 ist recht stoßempfindlich, radioaktiv und bereitet in der Fabrikation erhebliche Schwierigkeiten. Auf alle diese Verhältnisse war auch im Rahmen dieser Arbeit in großen Zügen einzugehen, weil hier der Ausgangspunkt zur modernen Fabrikation der Cermets einerund, wenn wir so wollen, des Sinteraluminiums andererseits liegt.

Anfang 1940 wurde dem amerikanischen Bur. of Standards das Problem zur Lösung vorgelegt, hochhitzebeständige Schutzschichten für Metalle (besonders für Stähle) aufzubauen. 1943 kam als Ergebnis der mit großer Energie unter Aufwand erheblicher Mittel veranstalteten Untersuchungen unter Leitung von W. N. Harrison die Schutzmasse A 19 für Schmiedeeisen im Flugzeugbau (bis 677° C benutzbar) heraus, die heute durch A 417 bzw. A 418 (bis 927° C) ersetzt ist. Die noch immer rein-sinterkeramischen Massen A 417 mit BeO bzw. (ab 1948) A 418 mit Zr-Al-Oxyden ohne Alkalien ähneln den Porzellanemaillen (6), sind aber gegen Einflüsse äußerst hoher Temperaturen doch nicht beständig genug. Erst die Kombination von keramischen Oxyden mit Metallen bzw. die Mitanwendung von Carbiden, Nitriden, Boriden usw. brachte hier Hilfe und ließ die eigentlichen Cermets (7) entstehen. Die Entwicklung, an der in USA außer vielen Universitäten und Organisationen 13 Amtsstellen und über 15 Industrieunternehmen beteiligt sind, ist noch im vollen Fluß. Die Cermets enthalten wechselnde Mengen Metall (Cr, Co, Ni, Fe usw.). Wegen der Verwandtschaft der Atomradien mit den Kristallstrukturen sind außer den Oxyden auch Metallnitride, Metallboride oder Metallcarbide als Grundlagen gut geeignet. Bekannte Cermet-Kombinationen enthalten z. B. 70% Al_2O_3 und 30% Cr (8), 20% alkalifreie Glasfritte und 80% Cr oder 60% TiC neben 32% Ni/8% Cr (9) oder 50% TiC/10% Ta C und 32% Ni/8% Cr oder 60% TiC neben 28% Co/12% Cr. Die Fabrikation erfolgt nach pulvermetallurgischen Gesichtspunkten durch Feinstmahlung, Formpressung (hydrostatisch, Zusatz von Wachs) und Sintern in elektrischen Öfen bei neutraler oder reduzierender Atmosphäre oder auch durch Guß- bzw. Metallimprägnierung keramischer Gerüste. Die Verarbeitung ist im vor- oder ausgesinterten Zustand möglich. Den Cermetschichten bleibt eine gewisse Sprödigkeit und Steifheit eigen, die auch thermische Nachbehandlung nicht oder kaum zuläßt. Auf ortsfeste Teile werden die Cermets aufgeschlämmt oder pneumatisch aufgebracht bzw. aufgespritzt (10 min. Einbrennen in reinem Wasserstoff bei 980/1090° C). Die Überzüge sollen so dünn sein, daß sie den Wärmeübergang möglichst wenig beeinträchtigen (10). Stärken von 0,001 bis 0.002 Zoll scheinen am günstigsten zu sein. Die für Turbinenräder im Dauerbetrieb zulässigen Temperaturen betragen um 1000—1050° C. Nach sehr vielen vergeblichen Anstrengungen wurde erkannt, daß der kritische Innendruck für die Haltbarkeit derartiger Schutzüberzüge insofern ausschlaggebend bleibt, als er direkt vom Young-Faktor abhängig ist, was für das zeitweise Erreichen von 1093° C als Höchsttemperatur auf eine beste Schichtdicke von 0,05 Zoll schließen läßt. Auch der Übergang von den Kleinturbinenversuchen auf dem Großmaschinenbetrieb hat sich als unerwartet schwierig erwiesen (11). In der Technik der Atomenergieanlagen, deren Beschreibung in der USA-Literatur einen zunehmend breiten Raum einnimmt, spielen u. a. keramische Massen besonders oberhalb 1000° C eine sehr wichtige Rolle (12), die durch Phasendiagramme für Urandioxyd und die Oxyde von Mg, Be, Ca, Al und Zr wissenschaftlich weiter belegt wird. Bei der steigenden Verwendung von flüssigem Na als Kühlmittel hat sich gezeigt, daß in Berührung damit schon bei 500° C völliger Zerfall von heißgepreßtem synthetischen Glimmer eintritt, daß sich TiN in Stücke spaltet und CdO, ZnO bzw. $MoSi_2$ völlig versagen. Die Kombination 1 Be O : 1 Al_2O_3 und Cermets auf Basis von Ti- bzw. W-Carbid und Ni sind so günstig, daß sich metallkeramische Verschlußteile oder Tiegel solcher Art ebenso bewähren konnten wie etwa keramische Schutzschichten zur Verhinderung der Wasserstoffdiffusion. Als Werkstoffe für Atommeiler sind aus dem hier interessierenden Bereich neben den keramischen Sinterwerkstoffen noch Urancarbid (Schmelzpunkt 2698° C) und Uran-Silicid (Schmelzpunkt 1698° C) zu erwähnen (13). Die Neutronenabsorption ist bei Hafniumoxyd und Borcarbid besonders hoch. Die relativ geringen Temperaturwechselbeständigkeiten können jedoch bei solchen Werkstoffen Schwierigkeiten machen. Das geringe Netzvermögen des flüssigen Na-Kühlmittels an den Wandungen wirkt sich thermisch ungünstig aus. Namentlich kombinierte oder Verbundwerkstoffe erleiden bei dauernder Einwirkung von Neutronen erhebliche Veränderungen. H. D. Carter (14) geht im ähnlichen Zusammenhang etwas näher auf den Mechanismus der Sintermetallbildung aus den Carbiden von W oder Ti oder Cr (bzw. Gemischen davon) und Co ein. WC und Co werden z. B. im feinstgemahlenen Zustand bei 1350—1500° C in nichtoxydierender bzw. besonders in neutraler oder leicht kohlender Atmosphäre gesintert. Während des Sinterns kommt es zu einem C-Verlust, der auf Bildung einer Eta-Phase zurückzuführen ist, die extrem hart, spröde und für Beanspruchung des späteren Werkstoffes auch gefährlich ist. Die entstehende Verbindung Co_3W_3C entspricht der Fe_3W_3C-Phase in Schnellarbeitsstählen. Das Lösen von überschüssigem C in Co während des Sinterns ist eine Folge der Ausscheidung von großflockigem Graphit beim Kühlen, der in irgendwie erheblichem Umfang nicht vorliegen soll. Die genaue Kontrolle der Arbeitsvorgänge ist sehr schwierig. Die beträchtliche, auch für alle ähnlichen Fälle charakteristische Kontraktion von 20—30% bei Sintern (nach dem Pressen) ist in Bildung flüssiger Phasen begründet. Wird eine WC-Co-Preßmasse in inerter (z. B. Argon) oder reduzierender Atmosphäre erhitzt, so ist bis oberhalb 1000° C keinerlei wesentliche Änderung der Dimensionen zu bemerken. Bei 1100° C beginnt sich dann WC in dem noch festen Co zu lösen. Das Auftreten des Eutektikums mit dem Schmelzpunkt 1285° C ist für den Erfolg des Sinterprozesses ebenso ausschlaggebend wie die sich beim Kühlen herausbildende Korngröße. In WC-TiC-Co-Kombinationen bildet die an TiC reiche Phase wohlgerundete Kristalle, die sich scharf von der eckigen Form der WC-Phase unterscheiden. Ein dunkel geätzter Kern in den TiC-Kristallkörnern dürfte hohen Sauerstoffgehalt anzeigen. Außer Co und Ni haben auch Fe, Cu und Ag als Bindemetalle für WC oder dgl. beschränkte Anwendung gefunden.

Die Cermets sind auch chemisch bemerkenswert widerstandsfähig. Sie schützen daher die Grundmetalle — Edelstähle, Inconel, Hastelloy, Nickel oder dgl. — außer vor der hohen Temperatur auch vor Oxydationen und Stickstoffeinwirkungen. Im Falle des Molybdäns, das ja konstruktionstechnisch bedeutsam geworden ist, ist jedoch eine 1 mm dicke

Diffusionsschicht aus $MoSi_2$ noch günstiger als Cermets auf Grundlage von Cr (Einwirkung von $SiCl_4$ in Wasserstoff-Atmosphäre bei 1000 bis 1800° C). Sie gewährleistet sicheren Schutz des Grund-Mo bei 1000° C während mehr als 4000, bei 1700° C während mehr als 30 Stunden (15). — Die Erfolge der Cermets haben bewirkt, daß auch hitzebeständige Legierungen über Nimonic 95 hinaus entwickelt worden sind, die meist Co, Ni, Fe, Cr usw. in verschiedenen Kombinationen (16), aber auch W mit Ni usw. (17) enthalten. Bei letzteren handelt es sich um Sinterlegierungen von spezifischen Gewichten bis zu 16,5/18. Die Reinmetallpulver werden zunächst mechanisch innig gemischt, in eine Matrize gedrückt und auf relativ niedrige Temperaturen vorerhitzt. In diesem „grünen" Zustand erfolgt endgültige Formgebung und dann die Sinterung im Elektroofen unter Wasserstoffschutz bei etwa 1450° C (Schrumpfung etwa 20%). Die Legierungen sind nicht nur durch Luftbeständigkeit bei hoher Temperatur, hervorragende mechanische Festigkeit usw., sondern praktisch auch dadurch ausgezeichnet, daß sie gegen radioaktive Strahlungen besser schützen als Blei oder Stahl. Von weiteren Sintermetallen sind noch Fe-Cu für Kompressorflügel und Vitallium (64 Co/30 Cr/6 W) zu nennen (18), dessen Kriechwiderstand oberhalb 600° C jedoch nicht hervorragend ist.

Zum Vergleich seien Bruchfestigkeiten einiger der vorbesprochenen Werkstoffe nach 1000 h/979° C in kg/mm² zusammengestellt:

$Ni/TiC/Cr_3C_2$	3,80
80 TiC-TaC-NbC/20 Ni	5,20
50 TiC/40 Ni/10 Cr	5,77
87,5 ZrC — 12,5 Nb (1315° C)	11,18
64 B_4C — 36 Fe (1424° C)	16,45
70 Al_2O_3 — 30 Cr (1202° C/100 h)	8,44
Nimonic 90 (Ni/Co/Cr : 815° C)	12,66
Nimonic 95 (Ni/Co/Cr : 925° C/100 h)	7,87

Für die augenblicklich wichtigsten Materialien dieser Art auf Basis TiC ist ihre gute Bearbeitbarkeit und die auch in Formstücken besonders hohe Schockbeständigkeit bzw. Oxydationsfestigkeit hervorzuheben. Der Grund liegt darin, daß sich beim Sintern Ni, Co oder Fe als dünnste schmelzflüssige Bindeschichten um das TiC-Skelett legen. Oberhalb 1299° C kommt es aber zum völligen Schmelzen der Bindemetalle und damit zum Verlust der Festigkeit. Die pulvermetallurgisch gewonnenen Sinterwerkstoffe, bei deren Herstellung sich übrigens allgemein Lithiumstearat als nützliches Schmiermittel bewährt hat (19), finden in allen Ländern stärkste Beachtung (20), da sie außerordentlich vielseitig einsetzbar sind (21).

In Neuhausen ist 1946 erstmalig festgestellt worden, daß Sinterkörper aus reinem Al-Pulver feinster Teilchengröße mechanische Festigkeiten erreichen können, die denen der ausgehärteten Al-Legierungen nicht nachstehen (22). Das Erzeugnis ist unter der Bezeichnung SAP (Sinter-Aluminium-Pulver) bekannt geworden. Zunächst wird durch Zerstäuben von flüssigem Al das sogenannte atomisierte Pulver erzeugt, das auch als Ausgangsmaterial für Herstellung noch feineren Pulvers durch Stampfen oder Mahlen (Hametag-Verfahren) verwendbar ist. Die einzelnen Teilchen sind von sehr dünnen Oxydhüllen umgeben, so daß der Oxydgehalt des Pulvers etwa 3—4% beträgt. Bei der Weiterverarbeitung entstehen blättchenförmige Pulver mit Durchmessern von über etwa 0,01 Mikron. Durch besondere Verarbeitungsverfahren lassen sich Pulver mit 14% Oxyd bei einem Volumengewicht von 0,7—1 kg pro Liter erzielen. Die Festigkeiten sind schon deshalb interessant, weil sie beim Sintermetall günstiger sind als beim Ausgangsprodukt. Die Herstellung des Sintermetalls geschieht durch Pressen und Sintern des Pulvers bei 500—600° C. Erhitzt man SAP bis über 660° C, dann fallen alle Festigkeitswerte, die vorher denen des gewöhnlichen Al überlegen sind, auf die Normalhöhen ab. Aber noch bei 1000° C behalten SAP-Körper ihre Form, wenn sie nicht mechanisch beansprucht werden. Hinsichtlich der Dauerstandfestigkeit, der Leitfähigkeiten, der Ausdehnungskoeffizienten, des Kriechverhaltens usw. ist auf die Spezialveröffentlichungen zu verweisen. Schmieden und Gesenkpressen sowie auch andere Verformungsarbeiten lassen sich nur bei etwa 550° C ausführen. Die Schmelzschweißung und das Hartlöten sind nicht möglich. Die Weichlötung ist durchführbar, aber uninteressant. SAP verhält sich an der Luft, gegen Schwitzwasser und schwache Säuren wie das reine Metall, gegen Seewasser dagegen ähnlich wie Anticorodal. Die außerordentlich guten Eigenschaften und die vorzügliche Bearbeitbarkeit zu Blechen, Rohren, Kolbenringen und sonstigen Apparateteilen haben dem SAP steigende Verbreitung verschafft.

Patentübersicht

Um einen wenigstens einigermaßen vollständigen Überblick über das gesamte Gebiet zu sichern, sind die einschlägigen Untergruppen aus Patentklasse 80 und aus Patentklasse 40 herangezogen worden. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist es angebracht, auch die Technik der Sinterung von keramischen Werkstoffen zu berücksichtigen. So wird z. B. im DRP 265144/1911 gezeigt, daß die Art des sinternden Verblasens von Magnesit, Zement, Erzen oder dgl. eine sehr wesentliche Rolle für die Güte des Enderzeugnisses und auch für den Wärmebedarf spielt. Daher wird vorgeschlagen, die Verblasung bis zum Sintern durch einen Rost in der Weise vorzunehmen, daß zunächst heiße Feuergase zugeführt werden und dann erst Luft eingeleitet wird, damit die Sinterung absolut gleichmäßig verläuft. Nach DRP 340942/1919 werden dem im Schachtofen zu sinternden Gut bereits fertig gesinterte Anteile zugegeben. Die DRP 590566 und 591154, beide von 1930, beziehen sich auf die Anordnung von Walzvorrichtungen am Auslaufende der Sinteröfen, die den Zweck haben, das noch heiße Sintergut durch das Walzen besonders fein zu verteilen. Das DBP 880108/1950 stellt die Erleichterung des Sintervorganges mineralischer Massen durch Flußmittel unter Schutz. Es ergibt sich unter gleichzeitiger Leistungssteigerung eine wesentliche Brennstoffersparnis.

Im DRP 306863/1916 wird empfohlen, den zu sinternden Platten oder dgl. körnige anorganische Stoffe beim Sintern zuzugeben, um dadurch Rauheit und Griffigkeit zu erzwingen. Im DRP. 634963/1932 wird dieser Gedanke noch durch den Vorschlag ergänzt, in die Deckschicht der Sintermasse Siliciumcarbid einzulagern. Im DRP 413773/1952 findet sich der Gedanke, die Sinterung keramischer Massen durch Zusatz von Magnesiumnitrat, Zirkon- oder Tonerdesalzen zu fördern. Vom DRP 309707/1916 wird die Herstellung feuerfester Körper aus schwer sinternden Pulvern (MgO, ZrO_2) unter Zusatz von Eisenoxyd und Metallsulfaten beansprucht. Im DBP 809053/1949 über Herstellung feuerfester Körper durch Sinterung aus Gemischen aus Zinnoxyd und kleinen Mengen von sonstigen Metalloxyden finden sich tabellarische Angaben über den Einfluß, den der Zuschlag von Oxyden des Cu, Sb, Bi oder Ta auf den elektrischen Widerstand der gewonnenen Sinterkörper ausübt. Ein solcher Körper aus 98% SnO_2

und 2% CuO/500 Grad C hat einen elektrischen Widerstand von etwa 2500 Ohm je cm. Im DBP 825375/1950 wird das interessante Gebiet der Herstellung von Überzügen oder Formteilen aus hochfeuerfesten Werkstoffen angeschnitten. Als Beispiel wird ein Sinterüberzug aus reinster Tonerde beschrieben. Zu seiner Herstellung wird das Tonerdepulver mit Kryolith gemischt und auf 1100—1300° C vorerhitzt. Der Kryolith löst dabei oberflächlich einen Teil der Tonerde. Es wird dann homogenisiert, gekühlt und gemahlen. Das Mehl wird auf den zu schützenden Träger aufgegeben. Beim Erhitzen auf etwa 1700° C entweicht Kryolith als flüchtig, und es bleibt ein Überzug von reinen Tonerdekristallen, die auf diese Weise weit unterhalb des Schmelzpunktes von 2050° C gewonnen werden können. In der gleichen Weise lassen sich die Oxyde von Be und Th unter Zusatz von Flußmitteln verarbeiten. Im DBP 849822/1943 bilden Isolierkörper aus gesinterter Tonerde von hoher Durchschlagfestigkeit den kennzeichnenden Inhalt. Das durch die Mahlkugeln bei der Zerkleinerung der Tonerde eingeschleppte Eisen wird durch Erhitzen des trockenen Mahlgutes in oxydierender Atmosphäre bei höchstens 1000° C oxydiert, so daß es elektrotechnisch nicht mehr stören kann. Auch das DBP 873674/1943 über metallkeramische Erzeugnisse verdient, daß es etwas näher gewürdigt wird. Für Instrumente zur Widerstandsmessung oder feinkeramische Geräte lassen sich z. B. Ringe dadurch herstellen, daß ein entsprechend geformter Körper aus Kieselsäure von z. B. 6 mm Durchmesser 5 Stunden bei 900° C und gewöhnlichem Druck in einem Al-Bad erhitzt wird. Es findet dabei völlige Umwandlung in Tonerde und in eine Legierung aus Al neben Si statt. Diese Legierung ist um so reicher an Si, als die Badmenge in Bezug auf SiO_2 klein ist. Durch Entfernung eines Teils der gebildeten Legierung kann auf einen gewünschten Widerstandswert eingestellt werden. Gegenstände aus reinen Oxyden lassen sich auf ähnliche Weise erzeugen. Sinterlegierungen für Herstellung von Isolierkörpern enthalten gemäß DBP 874269/1950 neben keramischen Grundstoffen (84%) noch 5,8% Äthylcellulose, 5,8% Schellack und 4,4% n-Butylstearat. Die Sintertemperatur beträgt 1670° C. Auch in den DBP 878622/1942 und 887624/1951 handelt es sich um die Kombination von Sinterungsvorgängen an den Bindesubstanzen in keramischen Erzeugnissen mit chemischen Reaktionen. Für das Verfahren des DBP 891827/1951 ist charakteristisch, daß gesinterte oder geschmolzene Gemische aus MgO und Chromit mit Drahtnetzummantelungen ausgerüstet werden sollen. Interessant, wenn auch nicht ganz zum Thema gehörig, sind die DBP 904876 bzw. 915316, beide von 1950, weil sie sich feste Massen schützen lassen, die mit Hilfe von Kohle-Amin-Peptisationsgemischen bei etwa 80—100° C gebunden werden.

Aus dem umfangreichen sonstigen Gebiet sei z. B. das DRP 392007/1922 über eine porzellanähnliche Sintermasse aus mit Wasser angeteigtem, geformten Basaltpulver angeführt. DRP 396788/1922 betrifft ein Gefäß aus gesintertem Flußspat, DRP 407154/1923 (426108/1925) die Sinterung von Schlackenmehlen und DRP 570813/1930 die Verdichtung von auf Sintertemperatur erhitzten metallischen oder keramischen Massen durch Schleudern in Tiegeln. Glasschmelzen sollen nach Angaben in den DRP 625807/607901, beide von 1935, bei 700—1200° C nachgesintert werden. Das DRP 681316/1936 ist der Ansicht, daß die Phosphorschlacke, die bei der Herstellung von Phosphor abfällt, zur Fabrikation dichtgesinterter keramischer Massen besonders gut geeignet ist.

Im Rahmen vorliegender Arbeit ist die Patentklasse 40b-2 über Sinterlegierungen oder dgl. vielleicht am wichtigsten. DRP 332914/1920 und 346973/1921 über gemeinsame Verarbeitung von Metallkörnern mit Graphit durch Preßdruck auf Lagerschalen oder dgl. sind als Vorläufer zu werten. Das DRP 356716/1920 legiert Metallpulver unter Druck und Hämmern. Auch das DRP 366865/1921 vereinigt Pulver aus W oder Mo (90 Teile) in hydraulischen Pressen (1635 kg/cm²) mit weichen Bindemetallen (z. B. 10 Teile Cu). Im DRP 374615/1919 wird die Erkenntnis als neu beansprucht, Preßmischungen auf über 500° C zu erhitzen, wobei jedoch diejenige Grenze, bei der plastische Erweichung eintritt, keinesfalls überschritten werden darf. Im DRP 399774/1922 werden legierungsähnliche Metallgemische verschiedener Härte beschrieben, die durch Zerkleinern, Komprimierung und Sinterung hergestellt werden sollen. Der Vorgang des DRP 405880/1920, der die Vereinigung bzw. Verfrittung von Metallpulvern durch Wirbelströme mit einer Frequenz von mindestens 30000 Hz betrifft, ist besonders deshalb interessant, weil dieses Patent durch rechtskräftige Entscheidung des Reichspatentamtes vom 9. 1. 1930 teilweise für nichtig erklärt worden ist. Im DRP 409734/1922 wird empfohlen, die fein verteilten Metalle durch Behandlung von entsprechenden Metallösungen mit Kathodenstrahlen oder dgl. zu gewinnen. Gemäß DRP 430057/1924 ist es zweckmäßig, die Preßstempel usw. vor Beginn der Arbeit mit etwa 4 proz. Alkalilauge zu benetzen. Legierungsbildung erreicht das DRP 432063/1924 dadurch, daß es die Metallpulver mit Salicylsäure mischt, dann formt, preßt und erhitzt. Aus 90 Teilchen Cu, 10 Teilen Sn und 6 Teilen Salicylsäure, die gemeinsam abgesiebt werden, entsteht nach der Pressung mit 5625 kg/cm² bei 675° C in 3 Stunden die entsprechende Legierung. Zusatz von Salmiak ist gemäß DRP 437019/1924 dabei ebenso zweckmäßig wie derjenige von $MgCO_3$ oder dgl. nach DRP 442374/1924. Das DRP 445169/1924 bezieht sich auf Babbit-Metall in Verbindung mit Zinn und Antimon.

Das DRP 488583/1925 hält es für nützlich, die rohen Preßlinge durch Vakuumerhitzung zu verfestigen. Im DRP 497558/1927 wird eine Verdichtungspresse ohne seitliche Backen beschrieben, die ein mechanisch gutes Arbeiten bei besonders genauer Temperaturregulierung ermöglicht. Das DRP 520139/1928 ist insofern besonders bemerkenswert, als es die Herstellung von Sinterlegierungen aus den Karbiden von Ti, V, Mo, W, U oder dgl. gemeinsam mit Zusatzmetallsalzlösungen von Fe, Ni, Co oder dgl. mit organischen Säuren (Oxalate, Zitrate, Tartrate) unter Schutz stellt und damit z. T. als Vorläufer der heutigen Cermets gelten kann. Das DRP 555228/1928 beansprucht Preßkörper, die nicht plastisch verformt, sondern nach Zusatz von Bindemitteln mechanisch verarbeitet und dann direkt gesintert werden. Für das DRP 564253/1930 ist ein Sintervorgang ohne Druck in etwa vertikaler Richtung kennzeichnend. Die DRP 564254/1928, 608122/1929, 626083/1933 und 662791/1936 beziehen sich auf die Herstellung von Metallpulvern aus den Carbonylen. Eine für den Bau von Lagern besonders gut geeignete porige Cu-Sn-Metallmasse wird nach Angaben in DRP 581425/1926 vorteilhaft unter Zusatz von 2—3% Zn zur Oxydationsverhütung, Pressen und Erhitzen auf 750—800° C hergestellt. Das DRP 613671/1930 bezieht sich auf das Homogenisieren nach dem Sintern. DRP 626316/1932 hält es für zweckmäßig, Hartmetallmassen (WC oder dgl.) dadurch mit einem Hilfsmetall zu vermischen, daß das letztere als Amalgam aufge-

bracht wird. Ein Hartmetallpulver mit Elektrolytzusatz (alkalische oder saure Salze) bildet den Inhalt des DRP 627980/1933. Der Anmelder des DRP 635644/1934 hält es für nützlich, auf das Pressen eine thermische Wechselbehandlung folgen zu lassen. Legierungen geeigneter Art werden nach DRP 648636/1932 aus Carbonylmetallen mit Salzen organischer Säuren (Essigsäure) aufgebaut. Das DRP 661071/1934 bezieht sich auf einen Glühprozeß für Lagermetallpreßlinge. Poröse Metallwerkstücke aus porenfreien plastischen Massen, Oxyden und Paraffinöl lassen sich gemäß DRP 666010/1935 leicht unter reduzierender Sinterung gewinnen. Das DRP 675871/1931 erstreckt sich auf gefrittete Metalle (Fe, Mi, Cr, Co oder dgl.), die bei 900—1200° C gepreßt, abgeschreckt und bei 300—900° C angelassen werden. Ein Zusatz von Cu-Be-Legierungen bis zu 15% ist möglich.

Im DRP 677231/1936 wird vorgeschlagen, von plattierten Metallpulvern auszugehen. Nach DRP 688269/1938 hat sich ein Zusatz von Hydriden des Ca oder Ti oder der Alkalien beim Pressen gut bewährt. Als Bindemittel sind gemäß DRP 690816/1934 Metallkarbonate günstig. Der Vorschlag des DRP 704254/1937 bezieht sich auf die Behandlung der Preßlinge im Vakuum, wo sie unter Gasentladung als Kathode geschaltet werden. Das DRP 704517/1937 betrifft Formkörper aus Be-Pulver, die vor dem Pressen und Sintern mit konz. Salpetersäure behandelt werden. Für das Verfahren der DRP 705768/1937 und 723387/1936 ist kennzeichnend, daß die Rohstoffe vor dem Sintern in poröse, bildsame Körper überführt werden. Das DRP 712702/1939 pulverisiert die Metalle und agglomeriert sie unter Druck. Im DRP 716932/1936 wird empfohlen, einen gesinterten, porösen Kupferkörper mit Blei zu tränken. Eine Vordiffusion der Metallgemische ist nach DRP 717881/1936 nützlich. Das DRP 720357/1936 bezieht sich auf Hartmetallkörper, die durch Sintern und Erhitzen der Ausgangsstoffe gewonnen werden. Poröse Nickelelektroden werden, wie im DRP 721887/1937 angegeben wird, durch Sintern von aus Carbonyl erhaltenem Ni-Pulver oberhalb 650° C hergestellt. Sinterlegierungen namentlich aus Pb, Cd usw. mit Fe, Cu oder dgl. werden gemäß DRP 723621/1937 durch Sintern von reduzierbaren Verbindungen unter reduzierenden Arbeitsbedingungen gewonnen. DRP 728165/1936 beansprucht die Herstellung graphithaltiger Metallkörper durch Pressen bei hoher Temperatur und Abkühlenlassen in der Presse. DRP 732344/1939 bezieht sich auf gesinterte Verbundkörper. Die Art der Pressung von Sinterformkörpern wird im DRP 734049/1940 näher beschrieben. Für den Inhalt des DRP 738536/1936 ist kennzeichnend, daß Stoffe verschiedener Schmelzpunkte durch sekundäre Druckerhitzung zu Formlingen vereinigt werden sollen. Einen Schutz metallkeramischer Körper gegen Rostung bewirkt das DRP 741600/1942 durch Tränken mit Paraffin, das Oxydationsprodukte der Säurezahl 5,4 enthält. DRP 743249/1940 und 748069/1941 beziehen sich auf die Sinterherstellung von Magnetbändern oder dgl. Für die Methode des DRP 743402/1938 ist ein Preßdruck von 40—0,01 mm und Erhitzung unter Schaltung als Anode bemerkenswert. Das DRP 745122/1940 will den Vorpreßling außerhalb der Form erhitzen. Die Tränkung von Sinterkörpern mit später reduzierten Metallsalzlösungen wird im DRP 745806/1938 in Vorschlag gebracht. Hohlkörper aus Al oder dgl. lassen sich gemäß DRP 748494/1942 durch Pressen zwischen 100 und 600° C, Sintern und Schmieden herstellen. Vom DRP 749601/1939 wird empfohlen, das Sintergut während des Sinterns mit Ultraschall zu behandeln. Das DRP 749669/1939 hält es besonders bei Fabrikation von Legierungen für zweckmäßig, einen Bestandteil derselben durch Zusatz von Fäden oder Drähten auszurichten. DRP 756336/1941 und DBP 870037/1941 beziehen sich auf Diamantenwerkzeuge, in denen die Diamanten durch gesinterte Metallmassen festgehalten werden. Bei Herstellung oxydationsempfindlicher Sinterkörper hält es das DRP 762089/1942 für angebracht, Fangstoffe aus Schutzlegierungen (z. B. Fe und 15% Al) mitzuverwenden. Auf einen Verbundkörper aus hochschmelzendem Metall und leichter schmelzbaren Bestandteilen bezieht sich das DRP 766497/1937. Die Fabrikation von Sintermetallen aus Al, Mg oder dgl. unter Verwendung von Bindelegierungen wird im DRP 767419/1941 näher beschrieben. Solche Bindelegierungen bestehen z. B. aus Al-Mg mit 68% Mg-Schmelzpunkt 436° C oder aus Al-Mg mit 34% Mg/Schmelzpunkt etwa 450° C. Das DBP 800994/1949 will die Sinterung von Metallpulvern in Apparaturen bewirken, durch deren poröse Wände Reduktionsgase durchtreten können. Nach DBP 804367/1949 enthält die Preßform in den Wandungen z. B. Graphit. Das DBP 812840/1949 bezieht sich auf gelochte Sinterkörper. Gemäß DBP 812841/1950 sollen dichte Metallkörper aus Mo oder W dadurch erzielt werden, daß eine Nacherhitzung der Formteile in Wasserstoff erfolgt. Das DBP 816019/1949 betrifft Einzelheiten einer Preßvorrichtung und das DBP 823519/1950 die Sinterung unter Druck. Sinterkörper mit Hohlräumen bilden Gegenstand der DBP 823790/1950 und 888318/1951. Sinterkörper aus Edelmetallen sollen nach DBP 825168/1950 bei möglichst hoher Temperatur hergestellt werden. Nach DBP 831153/1949 liegt die Sinterungstemperatur bei Edelmetallen mindestens um 500° C unterhalb der Schmelzpunkte. Vom DBP 831907/1950 werden dünnwandige Metallgegenstände beansprucht. Das DBP 836566/1949 erhitzt die Preßlinge in indifferenten Pulvern. Leichtmetallegierungen will das DBP 837467/1946 z. B. aus Al aufbauen, dessen Feinheit mindestens zu 50% unter der Korngröße 2 Mikron bleibt. In den DBP 837775/842714, beide von 1949, und 842121/1950 wird beansprucht, die Sinterung leicht oxydierbarer Metalle durch Verwendung von Fangstoffen und Vakuum zu ermöglichen. Auf die Agglomerierung von Pulvergemischen, deren Bestandteile zu exothermen Reaktionen fähig sind, erstrecken sich DBP 853069/1950 sowie DBP 860557/915390/915391, sämtlich von 1951 (s. a. unten). Die mechanischen Eigenschaften von Sinterkörpern auf Grundlage von Cu oder Fe sollen sich durch Zusatz von Eisensulfiden verbessern lassen, wie das DBP 859226/1943 näher darlegt.

Vom DBP 864153/1944 wird die pulvermetallurgische Herstellung von Metallkörpern aus Al-Cu-Mg beansprucht, die einerseits aus Al-Legierungen ohne Mg und andererseits aus Mg-Al-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt aufgebaut werden. Das DBP 866550/1944 hält es bei Herstellung von Sinterleichtmetallen für wesentlich, daß Pulver verschiedener Körnungen Verwendung finden. Auf das Zusammensintern von Fe-Ni-Al mit Co, Cu, Ti oder dgl. bezieht sich das DBP 867164/1950. Gemäß DBP 867449/1950 soll so vorgegangen werden, daß z. B. W und Ni-Oxalat durch Mahlen, Trocknen, Hitzebehandlung und Mischen mit Nitrozellulose, Oxalsäure- oder Phthalsäureestern gepreßt und gesintert werden. DBP 868522/1951 will Reinstmetallbleche durch Vorwalzen und Sintern der Ausgangspulver herstellen. Die zur Fabrikation von Massekernen aus Fe, Ni, Mo, U oder dgl. dienenden Legierungspulver

sollen nach DBP 871519/1951 durch Reduktion der Oxyde gewonnen werden. Vom DBP 873143/1935 wird die gemeinsame Sinterung von Al oder Mg mit Si, Ti oder Carbiden solcher Metalle unter Schutz gestellt. Teile aus Metallen und keramischen Werkstoffen werden nach DBP 875269/1944 dadurch miteinander verbunden, daß auf Sintertemperatur gebracht wird. Im DBP 875868/1943 wird angegeben, daß dabei gehärtete Harze oder Kunstharze Mitverwendung finden sollen. Das DBP 880213/1944 bezieht sich auf metallkeramische Formkörper aus Metallen und Stoffen, die Silikathydrate enthalten. Es wird unter Reduktionsgaswirkung gesintert. Das DBP 881109/1951 erstreckt sich auf Legierungspulver für Masse-Kerne. Der Anmelder des DBP 8861078/1949 hält es für zweckmäßig, Metallgegenstände aus Metallsalzen und Metallen unter chemischer Umsetzung und Nachverdichtung herzustellen. Kontaktwerkstoffe lassen sich nach Angaben des DBP 888178/1943 auf pulvermetallurgischem Wege aus 30 Vol. % Cu, Ag oder dgl. mit 70 Vol. % einer Hartstofflegierung erzielen. Den Inhalt des DBP 890130/1944 bildet ein Fabrikationsverfahren für Kolbenringe. Die Sintermetallpulver-Herstellung im Kraftfeld elektrischer Kurzwellen wird in den DBP 891452-3/1940 näher beschrieben. Eine durch Sintern gewonnene poröse Metallmasse soll nach dem Sintern noch mit Schwefelwasserstoff behandelt werden (DBP 892055/1943). Das DBP 895060/1951 geht von Metallcarbonylen aus, um Pulver herzustellen, die für Sinterprozesse besonders geeignet sind. Nach DBP 895220/1942 werden Metallpulver auf Bleibronzelager aufgepreßt. Vom DBP 899560/1943 wird ein Verfahren beschrieben, um auf Bremslamellen Graphitschichten unter Zusatz von Blei aufzusintern. Gemäß DBP 900498/1940 wird das Sintern von porigen Pulvermetallen unter Einwirkung von Ultraschallwellen vorgenommen.

Das DBP 901596/1944 betrifft eine Agglomeriermaschine, um Preßlinge im Schutzstoffstrom zu erzeugen. Nach DBP 912632/1947 werden Cu und Al dadurch zu Bronzeformkörpern vereinigt, daß in einer Wasserstoffatmosphäre die Bildung von Hydriden zumindest eingeleitet wird. Die technische Überwachung von Sintervorgängen soll nach Angabe im DBP 913587/1952 mit Hilfe der Thermospannung zwischen den sinternden Teilchen erfolgen. Das DBP 913588/1941 stellt die Herstellung von Sintermetallkörpern unter Entfernung des niedrig schmelzenden Metalls aus den fertigen Sinterkörpern unter Schutz. Das weiter oben angeführte DBP 860557/1951 wird durch die DBP 915390-1/1951 ergänzt, die sich gleichfalls auf die Vereinigung von solchen Bestandteilen beziehen, die zu exothermen Reaktionen fähig sind. Sinterhartmetalle von erhöhter Zähigkeit aus Metallen der Eisengruppe sollen gemäß DBP 915987/1951 nach der Sinterung einer Glühbehandlung von 600 bis 1000° C bzw. besonders 800—900° C während 2—5 Stunden unterworfen werden.

Literatur

1) Waeser, B., Kolloid-Z. **131,** 41—46 (1953); **132,** 168—73 (1953); **135,** 108—15 (1954); **138,** 183-6 (1954).

2) Harwood, J. J., Materials & Methods **39** Nr. 6, 11 (1954).

3) Pechmann, A., Chem. Enging. **60** Nr. 11, 186—90 (1953); Nickel-Berichte **12,** 142 (1954).

4) vgl. z. B. G. Jaeger in Degussa-Festschrift 1873/1953 „Aus Forschung und Produktion", S. 337 bis 83.

5) Die Angaben über die Schmelzpunkte schwanken beträchtlich.

6) Bennett, D. G., Corrosion/Houston **10,** 13 bis 20 (1954).

7) Waeser, B., Werkstoffe und Korrosion **4,** 397 bis 9 (1953).

8) Rabald, E., in „Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952/53", Farbenfabriken Bayer (Weinheim 1954), S. 430; vgl. a. K. Meyer, ebenda, S. 317—9.

9) Benesovsky, F., Werkstoff und Korrosion **5,** 288—90 (1954); Metall **1954,** 9/10, S. 378—85.

10) Product Engineering **1951,** 177—9.

11) Long, J. V., Iron and Steel **26,** 382—6 (1953).

12) McCreight, L. R., Ind. Engng. Chem. **46,** 185—8 (1954).

13) Hausner, H .H., Materials & Methods **40** Nr. 1, 84—6 (1954).

14) Carter, H. D., Metal Ind. **85,** 123—5 (1954).

15) z. B. Referate in Werkstoffe und Korrosion **4,** 467, 421, 337 (1953).

16) Materials & Methods **40** Nr. 1, 137 (1954); N. S. Mott, Chem. Engng. Progr. **50,** 39, 376, 428 (1954).

17) Metal Ind. **84,** 487—8 (1954).

18) Sutton, H., Metal. Ind. **85,** 172—3 (1954).

19) Chem. Rdsch/Solothurn **7,** 134 (1954).

20) vgl. z. B. Bericht aus der Sowjet-Union in Iron and Steel **27** Nr. 3, 92 (1954), und ferner E. Wilkendorf, Chemie-Ing.-Technik **26,** 533—8 (1954) bzw. F. Benesovsky-K. Sedlatschek, ebenda, 538—43; Chem.-Ztg. **78,** 451—2 (1954).

21) Metal Ind. **83,** 517—20 (1953); allgem. vgl. Cl. G. Goetzel, Treatise on Powder Metallurgy, Bd. 3, New York-London 1952.

22) Irmann, R., Aluminium/Suisse **4,** 24—32 (1954); s. a. Metal Ind. **85,** 168 (1954) und allgem. P. F. Hancock, Metal Ind. **85,** 225—8 (1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Institut für theoretische Physik, Universität, Utrecht, und aus dem Institut-Lorentz, Universität, Leiden

Diffusion und Sedimentation binärer Lösungen

Von G. J. Hooyman, P. Mazur und S. R. de Groot

(Eingegangen am 20. Januar 1955)

Die von Svedberg (1,2) erstmalig gegebene Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung (welche die Grundgleichung bildet für die Bestimmung von Molekulargewichten mittels Sedimentation in Zentrifugalfeldern) ist hinsichtlich ihrer exakten Herleitung von manchen Autoren diskutiert worden (für eine Literaturangabe s. (2, 3, 4)).

Neuerdings hat R. Haase (5) eine Ableitung der verallgemeinerten Formel von Svedberg mit Hilfe der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (6,7) gegeben.

Wir möchten darauf hinweisen, daß genau dieselben Methoden schon früher von uns für den Fall einer rotierenden binären Lösung mit Sedimentation verwendet worden sind (8,9) und daß die von Haase gefundenen Resultate in den unsrigen enthalten sind (die von Haase gegebene Formel [12] soll mit unseren Gleichungen (75) und (76) und der Fußnote auf S. 1105 verglichen werden, wobei die Unterschiede in den Definitionen der auftretenden Größen zu berücksichtigen sind).

Die übliche Voraussetzung, daß die partiellen Volumina von den Konzentrationen (und von dem Druck) unabhängig seien, findet sich bei Haase nicht. Dieses ist verknüpft mit einer Beschränkung der Anwendbarkeit der von Haase hergeleiteten Formel: der Sedimentationskoeffizient s bezieht sich auf die Differenz der Geschwindigkeiten der beiden Komponenten. Zur Herleitung einer Formel, welche die absolute Geschwindigkeit des gelösten Stoffes explizite oder implizite enthält, sind jedoch zusätzliche Annahmen notwendig, woraus sich das Verschwinden irgendeiner mittleren Bezugsgeschwindigkeit ergibt. Die oben genannte Voraussetzung führt gerade zum Verschwinden der sogenannten mittleren Volumgeschwindigkeit (vergl. 8, § 7 B).

Literatur

1) The Svedberg, Kolloid-Z., Zsigmondy-Festschrift **36,** 53 (1925).

2) The Svedberg und Kai O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940).

3) L. G. Longsworth, Proc. nat. Acad. Sci., Wash. **36,** 502 (1950).

4) R. L. Baldwin and A. G. Ogston, Trans. Faraday Soc. **50,** 749 (1954).

5) R. Haase, Kolloid-Z. **138,** 105 (1954).

6) I. Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles (Paris et Liège 1947).

7) S. R. de Groot, Thermodynamics of irreversible processes (Amsterdam and New York 1951).

8) G. J. Hooyman, H. Holtan Jr., P. Mazur and S. R. de Groot, Physica **19,** 1095 (1953).

9) S. R. de Groot, H. Holtan Jr., and G. J. Hooyman, XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry (Stockholm 1953) Abstracts of Papers, p. 20.

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Z. M. K.-Krankheiten der Universität München
Direktor: Prof. Dr. Dr. J. Heiß, Vorstand der Konservierenden Abteilung: Prof. Dr. Dr. Schug-Kösters

Über eine neue hochfrequente elektrische Kolloidsynthese zur Arzneimittelherstellung

Von W. J. Mach

(Eingegangen am 18. Januar 1955)

Spurenelemente sind unentbehrliche Begleitstoffe. Zinkfreies Insulin ist ohne jede Wirkung (M. Sakyun). Beachtenswert ist, daß die Spurenelemente an Trägersubstanzen gekoppelt sind und erst vermöge ihrer dadurch bedingten besonderen Form biologisch aktiv werden. Bei Spurenmetall-Mangelkrankheiten handelt es sich oft nicht um einen Mangel im Angebot dieser Stoffe durch die Nahrung, sondern der Organismus verlor die Fähigkeit, die Kopplung des Spurenstoffes mit dem Träger zu bewirken. Versuche einer Substitutionstherapie mit reinen Spurenmetallen vorzugsweise in Salzform führt, falls überhaupt, nur mit relativ großen Mengen zum Ziel, wobei jedoch toxische Nebenerscheinungen auftreten können. Bei Verwendung bisher bekannter kolloidaler Metalle (z. B. Ferrisaccharate) besteht u. U. die Gefahr einer Thrombose-Bildung (1). Das Ideal einer Spurenstoff-Substitutionstherapie, nämlich den Spurenstoff zwar rein und ohne Trägersubstanz, jedoch in einer „kopplungswilligen" Form dem Organismus anzubieten, blieb bisher unerfüllt. Bei Untersuchungen, die Arzneimittelwirkung

in vivo durch elektromagnetische Energiezuflüsse zu verstärken (2), beschäftigten wir uns auch zwangsläufig mit der Frage, inwieweit die Darbietungsform des Metalls die Ablaufcharakteristik pharmakodynamischer Wechselwirkung beeinflußt. Zur grundsätzlichen Klärung erschien uns eine Versuchsreihe unter Zugrundelegung der eingangs dargelegten Überlegungen geeignet. Es war bekannt (Svedberg (3)), Metallsole durch eine von einem Induktorium gespeiste Unter-Flüssigkeits-Funkenstrecke mit hoher Kapazität und kleiner Induktivität herzustellen. Die durch die gedämpften Wellenzüge mit dazwischenliegenden großen Pausen entstehenden Lichtbögen zwischen den Metallelektroden zerstäuben diese und führen so zur Sol-Gewinnung. Es wurde eine abgeänderte Anordnung verwandt, bei der das Metall vor der eigentlichen Dispergierung durch einen Kohlelichtbogen verflüssigt wird. In der zweiten Phase des Vorganges kommen ungedämpfte elektrische Entladungen zur Anwendung, deren Frequenz im Ultraschallgebiet liegt. Dabei wird die auf kleinster Fläche wirksam werdende elektrothermische Energie mit hohem Nutzeffekt zur Dispergierung anwendbar. Zu diesem thermischen Faktor tritt ein hochfrequent-mechanischer hinzu, da die kontinuierliche Explosionsfolge-Frequenz im Ultraschallgebiet liegt. Natürlich spielen auch Eigenschaften des Dispergierungsmittels eine große Rolle hinsichtlich der Eigenschaften der so gewonnenen Sole. Es war möglich, zirka 90% des dispergierten Metalls mit einer Teilchengröße von etwa 10^{-7} cm zu gewinnen.

Bei der klinischen Testung von Metallen der Eisengruppe in Form von Organosolen zeigte sich überraschenderweise z. B. bei Kobalt, daß außerordentlich geringe Mengen, nämlich 0,066 Gamma/cm³ und pro Injektion, beim Menschen eindeutige therapeutische Wirkungen zeitigen. Interessant ist ferner, daß diese Kobaltmengen in der Größenordnung liegen, die der Körper auf dem Wege über Vitamin B_{12} und seine Varianten normalerweise erhält. Für den kolloidchemisch oder physikalisch ausgerichteten Arzneimittelforscher drängt sich somit zwangsläufig die Frage auf, ob die Wirkung derartiger hochfrequent-elektrisch hergestellter Metallsole vielleicht dadurch bedingt wird, daß eine — durch die Art der Herstellung gegebene — besondere Raumordnung der engeren und ferneren Solvathüllen vorliegt, die selbstredend von den Entstehungsbedingungen der Teilchengröße und Stoffkonstanten des Metalls und des Dispersionsmittels abhängt. Über die klinischen Beobachtungen bei Anämien und bei postoperativen Behandlungsversuchen maligner Tumoren wird an anderer Stelle berichtet (4). Es ist technisch möglich, natürlich auch Kombinationssole z. B. von Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn herzustellen, was nach den Untersuchungen von Orten, Underhill und Mitarbeiter besonders erfolgreich erscheint (5). Bei Kobalt erwies sich bisher die Kombination mit B_{12} zweckmäßig. Auch die wachstumsfördernde Wirkung kleinster Antibiotika-Dosen, gemeinsam gegeben mit B_{12} und Metallsolen, wäre prüfenswert (6, 7, 8). Vorliegende Untersuchungen lenken das Augenmerk auf ein neues pharmazeutisch-technisches Verfahren, das erlaubt, Reinmetalle in einer biologisch auffallend wirksamen Form darzustellen.

Literatur

1) Overkamp, H., Mchn. med. Wschr., **1954,** Nr. 8.

2) Mach, W. J., Arzneimittelforschg. **4,** Nr. 12, 706 (1954).

3) The Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. **4,** Vol 2 Nr. 1.

4) vom Verfasser anzufordern.

5) Orten, Underhill, Mugrage, Lewis, Proc. Exp. Biol. Med. **29,** 174 (1931); Underhill, Orten, Lewis, J. Biol. Chem. **91, 13** (1931).

6) Vest, Science, Vol. **108** (1948).

7) Emerson, Zanetti, Wood (noch nicht veröffentlicht).

8) Withehill, A. R. u. Mitarbeiter, Oric. Soc. Exp. Biol. Med. **74,** 11 (1950).

Bücherbesprechungen

Kolloidika. (Kolloidik) Bd. 1. Von A. Buzagh-Budapest. VII, 403 Seiten mit 228 Abb. (Budapest 1952, Akademie Kiado). Preis: nicht bekannt.

Das Werk, dessen erster Band vorliegt, wird drei Bände umfassen:

I. Band: 1. Geschichtliche Entwicklung
2. Übersicht, allgemeine Grundlagen
3. Homogen difforme Systeme

II. Band: Disperse Systeme.

III. Band: Übergangssysteme (Gele) und Doppelsysteme.

Der I. Band besteht aus drei Teilen: einer kurzen, 35 Seiten umfassenden geschichtlichen Übersicht; einem 158 Seiten umfassenden Grundriß, in dem die räumlichen Diskontinuitäten, die Oberflächenenergie, die dispersen Systeme und ihre Morphologie, die Aggregatzustände, die Kristallsysteme, die Dipoltheorie, die Hochpolymeren und Eukolloide besprochen werden. Den weitaus größten Teil der Darstellung von rd. 350 Seiten nehmen die difformen Systeme ein. Sie sind eingeteilt in flüssige, gasförmige und feste Eingrenzphasen-Systeme, ferner in gasförmig-flüssige, flüssig-flüssige, gasförmig-feste, flüssig-feste Zweigrenzphasen-Systeme. Zum Schluß werden die kapillarelektrischen Erscheinungen und die wichtigste Anwendung der Adsorption besprochen: Wasserreinigung, Heilmittel, Zuckerindustrie, Erdöl, Öl-Fett-Industrie, geistige Getränke usw.

Die Dreigrenzphasen-Systeme werden nur andeutungsweise behandelt. Das Schrifttum ist nach der im Auslande üblichen Art abschnittsweise angegeben.

Der ganzen Anlage nach ist das Werk großzügig aufgebaut und greift teilweise weit über den Rahmen der klassischen Kolloidchemie hinaus. Die reiche Illustration erhöht den didaktischen Wert des Buches. Es ist in erster Linie als Lehrbuch gedacht, und darin unterscheidet es sich auch im wesentlichen von dem spezielleren Werk Freundlichs.

Es ist zweifellos im Geiste Wo. Ostwalds geschrieben, da es für die „Welt der vernachlässigten Dimensionen" zu begeistern weiß, wenn es im Vorwort heißt: „Die mikroskopische Schau eines Ant-

litzes wird uns niemals dessen Ausdruck, seine Schönheit eröffnen."

Seit Herbert Freundlichs „Kapillarchemie" vergriffen ist, wurde in deutscher Sprache ein so umfangreiches Werk der Kolloid-Litratur nicht wieder geschrieben. Man hat daher nur den einen Wunsch: daß sich Autor und Verleger für eine deutsche Ausgabe finden mögen.

H. Umstätter (Berlin)

Proceedings of the Second International Congress on Rheology. (Verhandl. des 2. Internationalen Rheologenkongresses). Von V. G. W. Harrison-Oxford. IX, 451 Seiten mit mehr. Abbildungen (London 1954, Lange, Maxwell u. Springer Ltd.) Preis: geb. Dollar 60,—.

Das gut ausgestattete Werk bringt alle Vorträge des zweiten Internationalen Rheologenkongresses in Oxford sowie im Anschluß an jeden Vortrag die wichtigsten Diskussionsbeiträge. Die Vorträge selbst sind in deutscher, englischer oder französischer Sprache, die Diskussionsbeiträge ausschließlich in englischer Sprache abgefaßt.

Die Arbeiten, über die in Oxford berichtet wurde, gaben einen guten Überblick über das Gesamtgebiet der rheologischen Forschung. Die Richtungen, in denen sich dieses Wissen entwickelte, sind in den einzelnen Ländern verschieden; dadurch verdient das vorliegende Werk ein ganz besonderes Interesse. Auf sechs allgemeine Vorträge folgen 49 spezielle der folgenden Sachgebiete: 1. Hochpolymere (22 Vorträge), 2. Viskosität und Plastizität (19), 3. Biologie (3) und 4. Öle und Fette (5). Die einzelnen Arbeiten enthalten z. T. sehr umfangreiche und von dem Herausgeber mit besonderer Sorgfalt überprüfte Literaturverzeichnisse, so daß der Leser in der Lage ist, sich ausreichend über den Umfang der neueren Literatur auf den einzelnen Gebieten zu informieren. Ein ausführliches Sachregister am Schluß des Buches erleichtert das Auffinden jedes speziellen Themas und führt noch einmal den riesigen Komplex dessen, was alles unter dem Sammelbegriff „Rheologie" zusammengefaßt wird, vor Augen. Dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern gebührt besonderer Dank für die Mühe und Sorgfalt, mit der er dieses Werk zusammengestellt und der Fachwelt übergeben hat.

W. Kochanowsky (Göttingen)

Versuche zur Physik und Chemie der Grenzflächen. Von K. L. Wolf und R. Wolff-Kirchheimbolanden. 46 Seiten mit 27 Abb. (Marburg 1950, Simons-Verlag), Preis: brosch. DM 4,—.

An Hand von 20 leicht ausführbaren Versuchen werden die Eigenschaften von — vornehmlich flüssigen — Grenzflächen erläutert. Die verschiedenen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung nehmen einen breiten Raum ein, während die Adsorption wesentlich kürzer und die Thermodynamik der Grenzflächen überhaupt nicht behandelt wird. Die Darstellung entspricht im Hauptteil etwa dem Niveau der Physikbücher für höhere Schulen. Der anschließende „Exkurs über die Natur der zwischenmolekularen Kräfte" dürfte jedoch darüber hinausgehen. Dadurch macht das Ganze einen etwas heterogenen Eindruck. Es wäre vielleicht besser gewesen, dieses Kapitel wegzulassen und statt dessen z. B. etwas über die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenerscheinungen oder die Flotation oder die Langmuir'sche Gleichung zu bringen. Im übrigen dürfte das Büchlein dem Physiklehrer im praktischen Unterricht manche Anregung bieten.

Kurt Neumann (Gießen)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 13 Bor (Ergänzungsband) VII, 253 Seiten mit 28 Abb. (Weinheim 1954, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 14,50.

Das Element Bor ist insofern für den Kolloidchemiker von besonderem Interesse, als schon sehr früh, bereits von Davy und Gay-Lussac, einige kolloidchemischen Grunderscheinungen an ihm zum ersten Male beobachtet wurden. Während der als einer der ersten Lieferungen der neuen Auflage im Jahre 1926 erschienene Band Bor die Literatur bis 1925 berücksichtigte, erfaßt der vorliegende Ergänzungsband die bis Ende 1949 veröffentlichten Arbeiten. Der große Zeitabstand zwischen Hauptwerk und Ergänzungsband spiegelt sich in interessanter Weise in der Ausweitung solcher Kapitel, wie Vorkommen des Bors in der Biosphäre, Elementumwandlungen, Borazan usw., die im Hauptband noch kaum in Erscheinung traten. Begrüßenswert ist, daß nunmehr auch im Gmelin wieder den analytischen Fragen größerer Raum gewidmet wird. Eine kurze, aber recht vollständige Übersicht über die neueren Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung des Bors ist ggf. auch für den Leser dieser Zeitschrift bedeutungsvoll, während der kurze Abschnitt über kolloides Bor nur wenige neue Arbeiten aufführen kann.

C. Mahr (Marburg/L.)

Die Nahaufnahme. Leitfaden für die Makrophotographie in Wissenschaft und Technik. Von H. H. Heunert-Hamburg. 125 S. 121 Abb. (Berlin 1954, Springer Verlag) Preis: geb. DM 19,80.

Für die Makrophotographie, deren Begrenzung gegenüber der Mikrophotographie man zweckmäßig bei einer Vergrößerung von etwa 30 : 1 ansetzt, wurde im Laufe der Zeit eine in mancher Beziehung besondere Arbeitstechnik ausgebildet. In dem vorliegenden Bändchen gibt der Verfasser aus einem vielseitigen Erfahrungsschatz wertvolle Ratschläge und Anregungen, die vor allem dem Anfänger viel Zeit und Mühe ersparen können. Nach einleitenden Ausführungen über Aufnahmemethoden, Bildgestaltung und grundlegende apparative Fragen werden u. a. Übersichtsaufnahmen von histologischen Schnitten, Gesteinsdünnschliffen im polarisierten Licht, Plattenkulturen und Harz- und Bernsteineinschlüssen und Makroaufnahmen von Kristallen, Textil- und Papiervorlagen behandelt. Je ein Abschnitt über Reproduktionstechnik, Negativ- und Positiv-Material und seine Verarbeitung bilden mit einigen Objektivtabellen eine wertvolle Ergänzung. Das Buch füllt zweifellos eine Lücke in dem gegenwärtigen Fachschrifttum für den Praktiker aus.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Induktivitäten. Von H. Hertwig. 142 Seiten mit 95 Abb. (Berlin 1954, Verlag für Radio-Foto- und Kinotechnik). Preis: geb. DM 12,50.

Das Buch ist für den Praktiker gedacht und soll dem Ingenieur und Physiker Hilfe geben bei Berechnung von induktiven Bauelementen für elektronische Geräte. Es gibt in den ersten zwei Teilen eine übersichtliche Darstellung der Formeln für alle möglichen praktisch vorkommenden Spulenformen und Ausführungsarten, häufig erläutert durch Zahlenbeispiele. Es schließen sich an: die Behandlung von Spulen mit und ohne Eisenkern sowie mit den neuen Massekernen, auch hinsichtlich erreichbarer Gütefaktoren und Verluste. Die modernen Ferritwerkstoffe werden berücksichtigt. Der Abschnitt „Meßverfahren" ist vielleicht etwas zu knapp ge-

halten. Die Rechentafeln und die im Text aufgenommenen technischen Daten über Werkstoffe ergänzen das Buch für praktischen Gebrauch. Im Labor bei Entwicklung elektronischer Geräte ist es ein wertvoller Helfer.

F. H. Müller (Marburg)

Handbuch der industriellen Elektronik. Von R. Kretzmann. 338 Seiten mit 322 Abb. (Berlin 1954, Verlag für Radio-Foto- und Kinotechnik). Preis: geb. DM 17,50.

Immer stärker hat sich, wie schon bei Besprechung der ersten Auflage (s. Kolloid-Z. **133,** 51, 1953) betont, die steigende Bedeutung elektronischer Meß- und Regeltechnik in Industrie und auch im Laboratorium herausgestellt. Die um etwa 1/3 erweiterte Neuauflage ist darum sehr zu begrüßen. Insbesondere wurde der zweite Teil „Die Behandlung elektronischer Geräte für industrielle Zwecke" wesentlich erweitert. Die Kennzeichnung „für industrielle Zwecke" sollte, ebenso wie der Titel des Buches selbst, auf keinen Fall den in Forschung und im Labor Tätigen davon abhalten, das Buch zu Rate zu ziehen. Der Titel bedeutet vielmehr vor allem, daß die verschiedenen Geräte sämtlich in der Praxis eingehend erprobt und bewährt sind. Viele der Geräte finden im Labor steigende Anwendung. Darüber hinaus ergeben sich Anregungen zur selbständigen Lösung neuauftretender Probleme mit elektronischen Hilfsmitteln. Man kann dem Buch nicht nur in Industriekreisen, sondern auch in Kreisen experimentell arbeitender Forscher weite Verbreitung wünschen, da die neuen Entwicklungen immer wieder zeigen, wie durch selbstregelnde und -registrierende Geräte Messungen nicht nur schneller und genauer ausführbar sind, sondern häufig weitergehende Schlüsse zulassen. Ein neues Beispiel hierzu ist ein kürzlich in USA entwickeltes (im Buch noch nicht behandeltes) elektronisch sich einstellendes Osmometer für MG-Bestimmung von Hochpolymeren, das einen sonst über Stunden zu beobachteten Einstellvorgang innerhalb von Minuten abtastet, wobei die Registrierung der Einstellung zugleich das richtige Arbeiten der Membran kontrollieren läßt.

Das Buch kann also weiterhin wärmstens empfohlen werden.

F. H. Müller (Marburg)

Moderne Wasch- und Reinigungsmittel. Heft V: Fettsäurekondensationsprodukte und nichtionogene Waschrohstoffe. Heft VI: Alkylaryl-Sulfonsäuren und -Sulfonate. Von H. Maneck. 62 Seiten bzw. 50 (Garmisch-Partenkirchen 1953 bzw. 1954, Verlag G. Moser). Preis: kart. DM 20,—.

Aus der bekannten Reihe von Literaturmonographien liegen zwei weitere Hefte vor. Sie behandeln jeweils scharf umrissene Gebiete, nämlich Heft V. Monoglyceridsulfate, Esteröle, Fettsäureamidderivate, Fettsäureeiweißkondensationsprodukte und Äthylenoxydkondensationsprodukte, Heft VI: Alkylarylsulfonate, d. h. kurzkettige Alkylnaphthalin- und längerkettige Alkylbenzolsulfonate. Von jeder Gruppe werden Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Verwendungsgebiete beschrieben und die wichtigsten Handelsprodukte tabellarisch angeführt. Schließlich folgt noch eine ziemlich umfangreiche Zusammenstellung von einschlägigen Veröffentlichungen und Schutzrechten.

Die beiden Hefte können, den Absichten des Verfassers entsprechend, als nützliche Wegweiser in wichtige aber unübersichtliche Gebiete betrachtet werden.

W. Kling (Düsseldorf)

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches

Le Centre de Recherches sur les macromolécules. (Das Forschungsinstitut für Makromolekularchemie zu Straßburg). (Revue Gen. Caoutsch. **31,** 871, 1954). (3 S.)

Bericht über die Einweihung und die Einrichtungen des „Centre de Recherches sur les macromolécules" (Dir. Prof. Ch. Sadron) in Straßburg.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Azzam, A. M.-Kairo, **Über eine neue Theorie zur Berechnung der Ionensolvatation.** (Z. Elektroch. **58,** 889, 1954). (9 1/2 S.)

Nach Erörterung der Strukturen der Ion-Lösungsmittel-Komplexe, die für Anionen und Kationen verschieden ist, werden die Hydratationszahlen von Alkali- und Halogen-Ionen neu berechnet. Hierbei wurde die Änderung der DK in der Nähe der Ionen berücksichtigt. Primäre Hydratation ergibt sich nach den Rechnungen nur für Kationen, deren Ionen-Radien kleiner als 1,7 Å, und für Anionen, deren Radien kleiner als 2,1 Å sind. Die Übereinstimmung mit den aus verschiedenen experimentellen Methoden gewonnenen Mittelwerten ist gut.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Ducleaux, J. und CH. Cohn-Paris, **Recherches sur l'osmose. I.** (Untersuchungen über Osmose. I.). (J. Chim. Phys. **51,** 345, 1954). (5 1/2 S.)

Eingehende Untersuchungen befaßten sich mit der Erscheinung der Osmose zwischen einer organischen Flüssigkeit und Wasser, bzw. einer wäßrigen Lösung. Folgende Gesichtspunkte werden diskutiert: Richtungssinn, Geschwindigkeit, Einfluß von Zeit, Diffusion im entgegengesetzten Sinne und gegenseitiger Löslichkeit, sowie Ausnützung der Temperaturabhängigkeit der letzteren. Ferner werden Vergleiche zwischen Osmose und Ultrafiltration, bzw. Dialyse, gezogen, wie auch die mögliche Trennung organischer Flüssigkeiten, die Natur der Membranen und die energetische Wirksamkeit der Osmose behandelt. Als Folgerung ergibt sich, daß die osmotische Methode besonders zur Untersuchung von Makromolekülen mittlerer Größe geeignet ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lyengar, B. R. Y.- Poona, Indien, **The Steady-State Temperature Difference in the Hill-Baldes-Technique** (Die stationäre Temperaturdifferenz in der Hill-Baldes-Technik). (Recueil **73,** 789, 1954). (7 1/2 S.)

Zwischen einem Tropfen einer Lösung und einem Tropfen des reinen Lösungsmittels, die sich in einer mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigten Atmosphäre befinden, bildet sich eine Temperatur-

differenz aus, die mit Hilfe eines Thermoelements gemessen werden kann. Der Proportionalitätsfaktor δ zwischen der Temperaturdifferenz und der molaren Konzentration der Lösung wurde mit einer verbesserten Apparatur für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Die beobachteten Werte werden zusammen mit aus der Literatur entnommenen Daten auf Grund der Theorie der Verdampfung von Tröpfchen diskutiert, wobei mit einem durch die Apparatur bedingten thermischen Wirkungsfaktor gerechnet wird. Die Methode ist zur Molgewichtsbestimmung in Lösungen geeignet.

H. Lange (Düsseldorf)

Stigter, D.-Utrecht, **On the Thermodynamics of Micellar Solutions** (Über die Thermodynamik mizellarer Lösungen). (Recueil **73,** 593, 1954). (18 S.)

Für Lösungen von ionisierten Seifen wird eine Gleichung für das Gleichgewicht zwischen Einzelionen und Mizellen abgeleitet, die auch die elektrischen Effekte mitberücksichtigt. Die elektrische Energie kann ermittelt werden, wenn man ein bestimmtes Mizellenmodell annimmt. Die Wechselwirkung zwischen den Mizellen sowie die negative Adsorption der Seife an den Mizellen werden für das Modell der Kugelmizelle berechnet. Die Wechselwirkung zwischen den Einzelionen kann bei den Betrachtungen vernachlässigt werden. Es wird gezeigt, daß man aus experimentell zugänglichen Daten für ein bestimmtes Mizellenmodell die Änderung der van der Waalsschen Energie und der Entropie bei der Mizellenbildung berechnen kann. Die Abhängigkeit dieser Größen von der Kettenlänge in einer homologen Reihe oder von der Konzentration eines zugesetzten Salzes kann zur Prüfung des gewählten Modells dienen. Es werden Zahlenwerte für das effektive Volumen der Mizellen und die negative Adsorption an Mizellen von Natrium-Dodecylsulfat in wäßrigen NaCl-Lösungen angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

Stigter, D.-Utrecht, **On the Interpretation of the Conductivity of Soap Solutions** (Über die Deutung der Leitfähigkeit von Seifenlösungen). (Recueil **73,** 611, 1954). (15 S.)

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration wird an Hand von Messungen an Natrium-Dodecylsulfonat, -Tetradecylsulfonat und -Dodecylsulfonat diskutiert. Der Verlauf im Bereich um die kritische Mizellbildungskonzentration c_k läßt sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes deuten. Es ergibt sich dabei, daß die Mizellen bei den erwähnten Substanzen praktisch einheitliche Größe haben. Die Äquivalentleitfähigkeit und das Molekulargewicht der Mizellen werden berechnet. Anomale Leitfähigkeitskurven mit einem Maximum dicht oberhalb c_k, die bei manchen Stoffen beobachtet wurden, können mit einer breiten Größenverteilung der Mizellen erklärt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Bergin, M. J. und A. H. A. Heyn-Boston, Mass., **Electrochemical Behavior of Cation Exchange Membranes in Liquid Ammonia** (Elektrochemisches Verhalten von Kationenaustauscher-Membranen in flüssigem Ammoniak). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4765, 1954). (4 S.)

Mit Erfolg wurde die Brauchbarkeit von mit Kationenaustauschern beladenen Glasfritten-Scheiben zur Messung der Membranpotentiale in flüssigem Ammoniak, Alkohol und wäßrigen Lösungen erprobt. Solche Messungen eignen sich bei Heranziehen der elektrochemischen Standardgleichungen zur Berechnung der Konzentrationen der Kationen. Lassen sich hier die Aktivitätskoeffizienten auch nicht direkt angeben, so läßt sich doch das Verhältnis dieser Koeffizienten mittels solcher Membranelektroden für Salze in den hier untersuchten Medien ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Joseph, M. und H. Morawetz-Brooklyn, **Reaction Rates in Polyelectrolyte Solutions. I. The Decomposition of Ethyl Diazoacetate in Aqueous Polymethacrylic Acid Solution** (Reaktionsgeschwindigkeiten in Polyelektrolyt-Lösungen. I. Die Zersetzung von Äthyl-Diazo-acetat in wäßriger Polymethacrylsäure-Lösung). (J. Coll. Sci. **9,** 197, (1954). (6 S.)

Da die Hydrolyse von Äthyl-Diazo-Acetat allein durch Wasserstoffionen katalysiert wird, wurde diese Reaktion ausgewählt zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten in Lösungen mit stark geladenen Poly-Ionen. Die katalytische Wirkung der Hydroxylionen ist abhängig von der Konzentration und nicht von der Aktivität, so daß die Kopplung der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer potentiometrischen Aktivitätsbestimmung zur Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten führt. In Pufferlösungen der Ionenstärken 0,1 und 0,2 bleibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 1. Ordnung zur Wasserstoffionen-Aktivität konstant bis etwa zum p_H-Wert 5,5, steigt dann aber stark an. In Polymethacrylsäure-Lösungen dagegen ist der Anstieg stetig bis zur etwa 50%igen Neutralisation. Äthyl-Diazo-acetat ist bedeutend stabiler in nicht neutralisierten Polymethacrylsäurelösungen als in Puffern vom gleichen p_H. In den untersuchten Lösungen des Polyelektrolyts sind die Reaktionsgeschwindigkeiten etwas geringer als in Pufferlösungen gleichen p_H-Wertes. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vold, M. J.-Utrecht, **Van der Waals Attraction between Anisometric Particles** (Van der Waalsche Anziehung zwischen anisometrischen Teilchen). (J. Colloid Sci. **9,** 451, 1954). (9 S.)

Es werden Gleichungen für die London-van der Waalssche Anziehungsenergie V zwischen zwei quaderförmigen Teilchen abgeleitet. Der Einfluß der gegenseitigen Orientierung auf V wird für band- und stabförmige Teilchen diskutiert. Zum Vergleich werden auch Kugeln und Zylinder betrachtet. Für kleinere Abstände nimmt V in der Reihenfolge Platten — rechtwinklige Stäbe — Zylinder — Kugeln ab. Bei größeren Abständen d wird V von der Form unabhängig. Bei $d = v^{1/3}$ (v = Volumen eines Teilchens) hat V die Größenordnung $1\ kT$. Bei Abständen, die $V \sim 10\ kT$ entsprechen, ist jedoch die Abnahme von V mit d erheblich von der Teilchenform abhängig; für Kugeln ändert sich V etwa mit d^{-1}, für Stäbe und Zylinder mit d^{-2} und für Platten mit d^{-3}.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Anorganische Chemie

Steele, F. A.-St. Paul, **Another Form of Alpha Ferric Oxide** (Eine andere Form des alpha-Ferri-Oxyds). (J. Coll. Sci. **9,** 166, 1954).

Eine besondere Form von Fe_2O_3 entsteht bei der Zugabe von 90% des stöchiometrischen Äquivalentes einer Base zur 30—50%igen wäßrigen Lösung von $FeCl_3$ nach eineinhalbjährigem Stehen bei Zimmer-

temperatur, oder 12 Stunden bei 125°, bzw. einer Stunde bei 300°. Charakteristisch für dieses Fe_2O_3 sind starke optische Aktivität und hoher Farbwert in Pigmenten. Durch die Herstellungsmethode hat man die Regulierung der Teilchengröße in der Hand. Typische Formen sind Sphäroide, etwa 1 Mikron groß, die dann aber zur gewinkelten Nadel aus alpha-Fe_2O_3 wachsen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratohvil, J., B. Težak und V. B. Vouk-Zagreb, **Die Komplexlöslichkeit und die Zusammensetzung der wässerigen Komplexlösungen der Silberhalogenide und des Silberrhodanids.** (Arhiv kem. **26,** 191, 1954). (19 S., Orig. englisch)

In dieser Arbeit ist eine umfassende Übersicht einer großen Anzahl der in dem Schrifttum befindlichen Data über die Komplexlöslichkeit der Silberhalogenide und des Silberrhodanids in Wasser angegeben. Die Angaben sind mit eigenen Versuchsergebnissen vervollständigt und verglichen. Die Komplexlöslichkeit wurde tyndallometrisch bestimmt, indem man die Konzentration der einen Fällungskomponente konstant hielt und die Konzentration der anderen systematisch variierte. Sämtliche Resultate sind graphisch und in Tabellen dargestellt. Eine einfache graphische Methode ist entwickelt worden, die es ermöglicht, aus den Löslichkeitskurven (Abszisse: Log. der Konzentration der Halogenid-Ionen; Ordinate: Log. der Konzentration des Silber-Ions) die Zusammensetzung der Komplexlösung und die Stabilitätskonstante für einzelne Komplexe zu bestimmen. Die Formeln der Silberhalogenid-Komplexe sowie die entsprechenden Stabilitätskonstanten, aus eigenen Versuchen und aus der Literatur entnommen, sind in den Übersichtstabellen enthalten.

E. Matijević (Zagreb)

Maričić, S. und S. Težak-Zagreb, **Die Herstellung von Bayerit aus Aluminium** (Archiv kem. **26,** 117, 1954). (2 S., kroatisch, mit deutscher Zusammenfassung)

Es konnte gezeigt werden, daß man Bayerit aus gewöhnlichem Aluminium (99,62% Al, 0,28% Fe, 0,10% Si) und destilliertem Wasser gewinnen kann, während in der Literatur gefunden wird, daß für diese Herstellung Reinstaluminium und Leitfähigkeitswasser notwendig ist. Wenn das Aluminium nur 99,31% Al enthält, wird außer Bayerit auch Böhmit erhalten.

E. Matijević (Zagreb)

Maričić, S., I. Lugar und T. Marin-Zagreb, **Die quantitative Analyse der mineralogischen Zusammensetzung des Bauxits. I. Die Al_2O_3/H_2O-Komponente des Bauxits.** (Arhiv kem. **26,** 133, 1954), (16 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung)

Eine Methode ist beschrieben, die es ermöglicht, die Struktur der Bauxite auf rein chemischem Wege zu ermitteln. Diese Methode benötigt keine besonderen apparativen Hilfsmittel, zeigt aber größere Genauigkeit als die üblich benutzten Methoden (Röntgen-Analyse oder Differentialthermoanalyse). Experimentell wurde so verfahren, daß das Hydrargillit und ein Anteil vom Böhmit durch Aufschluß weitgehend aus dem Bauxit gelöst wurden, und zwar nach folgender Arbeitsvorschrift: 30—50 g Bauxit werden mit 300—600 ccm siedender Na-Lauge (ca. 400 g NaOH/l) 3 Stunden lang behandelt. Nach dem Auswaschen des Rotschlamms bis zur Neutralität wird bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet und analysiert. Aus den chemischen Analysen von Bauxit und Rotschlamm lassen sich $\Sigma\ Al_2O_3$ und ΣH_2O ermitteln. Diese Werte entsprechen dem gänzlich herausgelösten Hydrargillit und dem teilweise gelösten Böhmit; mit deren Hilfe ist es leicht möglich, rechnerisch den Anteil von Al_2O_3 im Hydrargillit zu bestimmen. Bei der Ausführung der Rechnung soll beachtet werden, daß (1) im Bauxit das SiO_2 in der Regel als Kaolinit vorhanden ist, welcher sich mit NaOH in $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot H_2O$ umwandelt; (2) Eisenhydroxyde bzw. Oxyde keinen Veränderungen unterworfen sind und (3) die organische Substanz aus dem Bauxit praktisch mit NaOH ganz herausgelöst wird, während sich die Karbonate kaustifizieren. — Bei der Rotschlammanalyse wird nur SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und der Glühverlust bestimmt, während man beim Bauxit auch noch den anorganisch und organisch gebundenen Kohlenstoff ermitteln muß. Die erreichbare Genauigkeit der Methode beträgt + 0,3% Al_2O_3 (absolut). Die Beispiele mit jugoslavischen Bauxiten werden angeführt.

E. Matijević (Zagreb)

Kranjc, K.-Zagreb, **Die Kristallmodifikation der Verbindung, die durch die Oxydation des mittels Quecksilber aktivierten Aluminiums entstanden ist.** (Arhiv kem. **26,** 95, 1954). (5 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung)

Das Aluminiumoxyd, entstanden durch die Oxydation des mit Quecksilber aktivierten reinen Aluminiums, wurde röntgenographisch mittels der Debye-Scherrerschen Methode analysiert. Die Analyse hat gezeigt, daß die Verbindung die Kristallstruktur des Bayerits aufweist. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu der früher geäußerten Meinung (S. Težak, Arhiv kem. **24,** 45, 1952), daß diese Verbindung das η-Al_2O_3 sei. Zur Bestätigung der Ausführungen sind die Debye-Scherrer-Diagramme, sowie die entsprechenden Mikrophotometerkurven angegeben.

E. Matijević (Zagreb)

c) Mineralogie

Herrmann, E. und S. Maričić-Zagreb, **Über einige physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten und die gegenseitigen Beziehungen der mineralischen Hauptbestandteile in roten jugoslavischen Bauxiten.** (Arhiv kem. **26,** 153, 1954). (13 S., kroatisch, mit deutscher Zusammenfassung)

Es ist bekannt, daß rote jugoslavische Bauxite in der Regel nur Hydrargillit und Böhmit enthalten, während kein Diaspor bisher gefunden wurde. Die Fe_2O_3/H_2O-Komponente liegt als Goethit, bzw. Limonit, Hämatit oder Hydrohämatit vor. Die Böhmitischen Bauxite enthalten immer Hämatit. — Der in jugoslawischen Bauxiten enthaltene Böhmit und Hydrargillit zeigt sehr unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften. Ein Einblick in diese Eigenschaften kann gewonnen werden, wenn die Lösbarkeit in NaOH-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit, Temperatur und der Konzentration des Lösungsmittels untersucht wird. Die Ergebnisse solcher Versuche sind angeführt, und es wird gezeigt, daß die Erklärung der Erscheinungen nur auf Grund der Kentnisse über die Systeme Al_2O_3/H_2O und Fe_2O_3/H_2O möglich ist. Die Entstehung des Böhmits in jugoslawischen Bauxiten wird diskutiert, und als einzige Möglichkeit wird die hydrothermale Synthese aus Hydrargillit hervorgehoben. Zum besseren Verständnis der Ausführungen ist ein Schema der Alterung des Aluminiumhydroxyds und des anschließenden Übergangs des Hydrargillits in Böhmit angegeben.

E. Matijević (Zagreb)

Mosebach, R.-Tübingen, **Zur Charakterisierung von Korngemischen durch Kennzahlen.** (Erdöl u. Kohle, **7**, 421, 1954). (4¼ S.).

Kornverteilungen werden beschrieben durch graphische Darstellungen und Kennzahlen. Gebräuchlich sind Viertel-, Dreiviertel-, Halbgewichtsdurchmesser (Q_1, Q_3, M); Sortierungskoeffizient $S_0 = (Q_3/Q_1)^{1/2}$, Schiefe $S_K = Q_3Q_1/M^2$. Verf. konnte bereits zeigen, daß die beiden letzten Kennzahlen nicht charakteristisch sind.

Verf. schlägt als Kennzahlen nunmehr vor den Halbgewichtsdurchmesser M und die spezifische innere Oberfläche O, für deren Errechnung aus der Korngrößenanalyse Formeln angegeben werden. In einem log O/ log M-Diagramm kommt jedem Korngemisch ein Punkt oberhalb einer Grenzgeraden log O = log 6–log M zu. Sein Abstand von dieser Geraden, auf der homodisperse Gemenge sich darstellen, bestimmt einen relativen Dispersitätskoeffizienten δ. Er gibt an, „um wieviel mal die spez. innere Oberfläche O eines heterodispersen Korngemisches mit Halbgewichtsdurchmesser M größer ist als O eines monodispersen Korngemenges mit einem M gleichen Korndurchmesser".

Zur Illustration sind 116 der Literatur entnommene Kornanalysen von Sedimentgesteinen in ein derartiges Diagramm eingetragen. Man kann charakteristische Beziehungen gut verfolgen, z. B. Veränderungen von Kaolin beim Brennen oder Größenverhältnisse in einem Bodenprofil. $\delta \approx 1$ haben gut sortierte Gemenge; mit wachsendem δ steigt der Gehalt an Feinkorn. Jedoch lassen sich quantitative Beziehungen nur bei Kenntnis der Kornverteilungskurven aufstellen.

H. Seifert (Münster/W.)

Neuhaus, A.-Bonn, **Über die Synthese des Diamanten.** (Angew. Chem. **66**, 525—536, 1954).

Eine Ordnung der aus der interessanten und wechselvollen Geschichte bekannten bisherigen Syntheseversuche und Patentansprüche nach Reaktionstypen und eine Diskussion ihrer wissenschaftlichen Grundlagen und Ergebnisse führt den Verf. zu dem Schluß, der gewiß der Ansicht aller Sachkenner heute entspricht, daß es sehr zweifelhaft ist, ob jemals eine Synthese wirklich Diamanten erbracht hat. Das gilt insbesondere auch von den wohl berühmtesten Versuchen von H. Moissan (1893/4), wie auch von den „Hannay"-Diamanten des Brit. Museums (1880). Es handelte sich bei den Syntheseversuchen um Auskristallisation von C, der in Metallschmelzen gelöst war (Moissan, Ruff u. a.), um die aus Silikatschmelzen ähnlich einem technischen Hochofenprozeß (Friedländer, V. Hasslinger, E. Baur), mittels des elektrischen Lichtbogens (Ruff), durch chemische Reaktion (Hannay, Bell Telephone's „Polymercarbon") oder auf dem Wege über die Umwandlung von Graphit. — In einem zweiten Abschnitt werden die Anschauungen über die natürliche Diamantbildung auf „primärer" Lagerstätte diskutiert. Die zuletzt maßgebende, im wesentlichen angeregt durch Überlegungen von V. M. Goldschmidt (1922) über die Paragenese mit den Griquaiten (Eklogiten) und auf einigen thermodynamischen Näherungsrechnungen beruhend, war wohl die gewiß etwas hypothetische Ansicht einer thermodynamisch stabilen Entstehung im sehr tiefen Sima $\sim$ 60—100 km Erdtiefe bei einer Temperatur von etwa 1300° C. Ihr gegenüber versucht Verf., unterstützt durch neuere Feststellungen an den Olivinknollen der basischen Vulkanite der Eifel (Frechen), eine neue Theorie der Bildung in lokalen Herden hochgestiegener basischer Fe-armer Massen im subvulkanischen Bereich von $\sim$ 25 km Erdtiefe, wobei Mineralisatoren nicht unbeteiligt sein sollen, zu begründen. Es ist dabei darauf besonders hinzuweisen, daß für beide Theorien die Frage nach der Herkunft des C ganz verschieden aussieht und daß eine Möglichkeit der Entscheidung durch Isotopenmessungen ($^{13}C/^{12}C$-Verhältnis) in den Gesichtskreis rückt, die bei weiterem Ausbau dieser in ihrer geologischen Auswertbarkeit z. Zt. noch etwas problematischen Methode ernsthaft zu prüfen ist.

Besonders aufschlußreich ist die Behandlung der theoretischen Grundlage, d. h. die Befragung des Einstoffsystems nach seiner Thermodynamik und die Diskussion über die Kinetik der Diamantkeimbildung. Kinetische Überlegungen zeigen nun, daß eine metastabile Bildung des Diamant (gemäß der Ostwaldschen Stufenregel) beim Abkühlen geschmolzenen oder dampfförmigen Kohlenstoffs äußerst unwahrscheinlich ist und daß darüber hinaus sogar seine stabile Bildung infolge der ungewöhnlichen Keimbildungs-Begünstigung des Graphits und aller graphitartigen Gruppierungen (einschl. C_2) sehr stark benachteiligt, wenn auch nicht unmöglich gemacht ist. Bezüglich einer solchen mustert Verf. kritisch alle bisherigen Beiträge über die Thermodynamik des Systems Kohlenstoff, insbesondere eine mögliche Umwandlungs-Kurve. Bei genügend hohen Drucken dürfte der Diamant (mit dem spez. Gewicht 3.52 gegen 2.25 bei Graphit) die stabile Modifikation werden. Bei 1000° C dürfte der Umwandlungspunkt bei $\sim$ 25 000 atm liegen. Zu einer solchen Erkenntnis verhalfen insbesondere die in umgekehrter Zielrichtung verlaufenden äußerst hoffnungsvollen und zu früh abgebrochenen Versuche von Bridgman. Eine Umwandlung im festen Zustand findet zu starke Platzwechsel- und Keimbildungsschwierigkeiten, weshalb auch alle derartigen Versuche bisher fehlgeschlagen sind. Aussichtsreicher erscheint es, eine Ausgangsphase zu wählen, die frei von aromatischen oder graphischen Bindungen ist, also C gelöst bzw. in statu nascendi bzw. aliphatischer Bindung enthält. Impferleichternde Zusätze sind ebenso nötig wie geeignete Mineralisatoren, um ohne unnötige Temperaturerhöhung für ausreichenden Platzwechsel zu sorgen.

H. Seifert (Münster)

Janes, T. H.-Ottawa, **Natural Abrasives in Canada** (Natürliche Schleifmittel aus Canada). (Mining Engineering, **6**, 1010—1015, 1954).

Der Aufsatz bringt allgemein bekannte Angaben über natürliche Vorkommen der wichtigsten Schleif- und Poliermittel in der Welt, Produktionsangaben und über ihre Verwendung auf industriellem Gebiet, so von Diamant, Korund (einschl. „Smirgel"), Granatmineralen, Kieselsäure verschiedenster Erscheinungsformen (Quarz, Sande, Sandsteine, Tripel, Diatomeenerde), Bimsstein. Es wird dabei auf nutzbare Lagerstätten derselben in Canada, z. T. auch mit wirtschaftlichen Daten, unter Beifügung einer Übersichtskarte hingewiesen, und es werden Angaben über die Möglichkeit ihrer wirtschaftlichen Ausbeutung gemacht. Aus Gründen der Wirschaftlichkeit werden dort einige der Minerale schleiftechnisch für spezielle Zwecke verwendet, für die an sich andere auf Grund ihrer Eigenschaften wohl geeigneter wären.

H. Seifert (Münster)

d) Organische Chemie

Carpréni, G. und J. Chouteau-Marseille, **Beitrag zur Untersuchung der Amide und der Peptidbindung** (J. Chim. Phys. **50,** 267, 1953). (15 S.)

In wäßriger Lösung und bei saurer bis schwach alkalischer Reaktion können die Amide und Peptide als hydrolysierte Komplexe R — CO — $NH_2 \cdot H_2O$ bezw. R — CO NH_2 — R' — H_2O eines Ammoniumsalzes R-COO-NH_4 bzw. R-COO-NH_3-R' aufgefaßt werden. Der Einfluß der Wasserstoffionen auf das Gleichgewicht der Amide und Peptide äußert sich in einer Verstärkung der Wasserstoffbindungen im sauren Bereich und in einer Lockerung oder Abspaltung in stark alkalischem Milieu. Diese Wirkung geht mit der Aktivität der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen parallel. Zum experimentellen Nachweis werden die potentiometrischen Titrationskurven einfacher Säureamide mit Natronlauge herangezogen, und zwar von Acetamid, N-Äthylacetamid, Diketopiperazin, ε-Caprolactam, Diglycin und Triglycin. Als weitere Stütze dienen die Ultrarotspektren, deren Banden bei 6,0 und 6,4 μ der ebenen Ringstruktur mit Wasserstoffbindungen bzw. der offenen Kette zugeschrieben werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Gautier, J. A. u. J. Renault-Paris, **Molécules à longue chaîne hydrocarbonée dérivées du noyau pyridique; pyridones et pipéridones; thiopyridones et leurs sels d'„oniums"** (Moleküle mit langer Kohlenwasserstoffkette und Pyridin-Kernen, Pyridone und Piperidone, Thiopyridone und ihre „Onium"-Salze). (Bull. Soc. Chim. France, 1463, 1954). (3 S.)

Darstellung von langkettigen N-Alkylderivaten (C_{10}-C_{18}) des 2-Pyridons, 2-Thiopyridons, 2-Piperidons. Wasserlösliche „Onium"-Salze ließen sich nur aus den Thiopyridonen mit Jod- und Brommethyl herstellen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Wippler, C.-Centre de Reserches sur les Macromolecules, Strasbourg. **Etude théoretique de la diffusion de la lumière par des sols de batonnets orientés** (Theoretische Untersuchung der Lichtstreuung durch Sole aus orientierten Stäbchen). (J. Chim. Phys. **51,** 122, 1954). (7 S.)

Es werden die Ausdrücke für die Intensität des gestreuten Lichtes abgeleitet, wie sie dann beobachtet wird, wenn stäbchenförmige Teilchen elektrischen oder hydrodynamischen Feldern ausgesetzt werden. Solche Messungen werden im Hinblick auf die Lichtstreuung, Kerr-Effekt und Doppelbrechung beim Ausfluß diskutiert. Durch die angewandte Methode kann die Orientierung sogar bei Abwesenheit von optischer Anisotropie untersucht werden, wobei die Anisotropie ersetzt wird durch das Verhältnis der Stäbchenausdehnung zur Wellenlänge des einfallenden Lichtes als Parameter.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Riley, D. P. u. U. W. Arndt-London, **The Use of Radial Distribution Curves and Spherical Fourier Transforms in the Determination of the Structure of High Polymers by X-Ray Diffraction Methods** (Die Anwendung der radialen Verteilungskurven und Fourier-Kugeltransformationen bei der Bestimmung der Struktur der Hochpolymeren durch die Methodik der Beugung von Röntgenstrahlen). (J. Coll. Sci., Suppl. **1,** 57, 1954). (8 S.)

Die Kugeltransformationsmethode zur Bestimmung der Abstände zwischen den Atomen bei Hochpolymeren wurde mit Erfolg auf Daten für die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlen durch Polypeptide angewandt. Die Ergebnisse werden unter Heranziehung chemischer Erkenntnisse und einiger theoretischer Überlegungen diskutiert, was zu einem ziemlich vollständigen Bild über die Atomabstände in polymeren Solen führt. Als Anwendungsbeispiel wird die Untersuchung der Art der Polypeptidketten-Konfiguration von globulären und fibrillären Proteinen angeführt, wodurch die alpha-Helix-Struktur nach Pauling, Corey u. Branson stark gestützt werden konnte. Bei Desoxyribose-Nukleinsäure stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimung mit dem, kürzlich von Watson und Crick vorgeschlagenen Doppel-Helix-Modell. Auch bei Polystyrol glauben die Autoren, mit ihrer Methode schraubenförmige Konfiguration, zumindest regelmäßige Knäuelung, festgestellt zu haben.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Rang, O.-Mosbach, **Elektronen-Interferometrie.** (Phys. Blätter **10,** 452, 1954). (9 S.)

Die extrem kleinen Wellenlängen der Elektronenstrahlung eröffnen der Interferometrie ein neues Anwendungsgebiet. Allerdings ist bis heute das Stadium der Beobachtung und Deutung der Elektronen-Interferenzen kaum überschritten. Neben einer Schilderung der bisher vorliegenden experimentellen Befunde, besonders von Interferenz-Experimenten mit dem Elektronenmikroskop, wird ein Überblick über Anwendungsmöglichkeiten und in Frage kommende Apparaturen gegeben. Wesentliche Bestandteile von Elektronen-Interferometern werden als Gitter oder halbdurchlässige Spiegel natürliche Kristalle sein.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Brill, R.-New York, **Kristallstrukturbestimmungen durch Neutronenbeugung.** (Z. Elektrochem. **58,** 591—599, 1954).

Röntgenstrahlenbeugung ist eine Streuung an den umfangreichen Elektronenhüllen der Atome. Die Neutronen (eine Apparatur zur Beugung an Kristallen wird einleitend nach Wollan und Shull, an deren Aufsatz in Naturwiss. **36,** 1949 vieles erinnert, gezeigt) mit ihrer viel größeren Masse, mit Spin und magnetischem Moment treten merkbar nur in Wechselwirkung mit den Atomkernen; die Streuamplitude (Größe des Atomformfaktors) hängt vom Kernbau ab und ist derzeit nur experimentell feststellbar. Die folgenden zusätzlichen Effekte spielen dabei eine Rolle: 1. Spin-Effekt, 2. Isotopen-Effekt, 3. magnetischer Effekt. Kernstreuung und Kristallstrukturanalyse sind nach wie vor die zwei Anwendungsgebiete der Neutronenbeugung. In Beispielen wird das durchgesprochen. — Zunächst werden die großen Unterschiede im Streuvermögen der Isotopen von Elementen behandelt und an Vergleichen der Zählrohr-Registrierkurven der Neutronenreflexe an Pulverpräparaten von NaH und NaD vorgeführt. Absolut genommen ist aber andererseits die Differenzierung im atomaren Streuvermögen der Atome viel geringer. Dies ermöglicht Positionsbestimmungen auch für die leichtesten Atome neben schweren (etwa H neben Th). Diskrepanz in den Ergebnissen bezüglich der Lagen der H-Atome in Fällen der

Wasserstoffbindung in Kristallstrukturen wie bei KH_2PO_4 werfen die Frage nach der Genauigkeit der Methode auf. Verf. kommt damit auf die Fourier-Analyse und die Bedeutung der Fourier-Koeffizienten (F_{hko}) zu sprechen. Diese fallen bei Röntgenstrahlen mit wachsendem $h\,k$ rasch ab wegen der starken Winkelabhängigkeit der atomaren Streufaktoren und des Abfalls mit steigendem Θ, so daß die unendliche Reihe für die Elektronendichte $q\,(x,y)$ ziemlich gut konvergiert. Bei Neutronenbeugung tut sie das schlecht; es zeigen sich in den Projektionen nichtreelle Abbruchseffekte in Maxima und Minima. Die zunächst verneinte Frage der Brauchbarkeit der Methode kann neuerdings offenbar schon günstiger beurteilt werden: Verf. geht kurz nach den Untersuchungen von Bacon und Pease am KH_2PO_4 auf den Ausweg der sogenannten „Differenz-Analyse" ein, um der Schwierigkeiten Herr zu werden. Schließlich wird noch das Thema der Bestimmung von magnetischen Momenten behandelt. Bei einer Wechselwirkung der Neutronen mit Atomen, deren äußere Hülle ein magnetisches Moment besitzt, zeigt die verursachte Streuamplitude eine starke Winkelabhängigkeit im Gegensatz zu allen Kernbeiträgen, was bei völlig statistischer Anordnung der magnetischen Momente zu einer zusätzlichen, stark winkelabhängigen diffusen Streustrahlung führt. Für Mangansalze des Mn^{2+} (maximale Zahl von 5 ungepaarten d-Elektronen) kann man das gut experimentell zeigen, sogar die radiale Verteilung in der d-Schale daraus mit Erfolg bestimmen. Im Falle der Ordnung der magnetischen Atommomente wie beim MnO (NaCl-Gitter) bei sehr tiefen Temperaturen unter 120° K (antiferromagnetisch, antiparallele Einstellung und Kompensation nach (111)-Ebenen, zeigt sich das sehr schön im Unterschied des Röntgen- und des Neutronenbeugungsdiagramms; letzteres ist quantitativ durch eine Verdoppelung der Gitterkonstanten zu deuten.

H. Seifert (Münster/W.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Jones, W. M., **Beweglichkeit in einer adsorbierten Schicht. I. Strömung von Gasen und Dämpfen durch poröse Medien.** (Transact. Far. Soc. **47,** 381, 1951).

Neben der Poiseuilleschen- und Knudsenschen-Strömung muß auch der Oberflächenströmung längs der Kapillaroberfläche Rechnung getragen werden.

Die theoretischen Beziehungen werden abgeleitet für die Oberflächenströmung eines idealen zweidimensionalen Gases durch a) ein Loch in einer ebenen Scheibe, b) eine lange Kapillare und c) ein poröses Material, welches als Kapillarbündel aufgefaßt wird.

Die Gleichungen drücken die Strömung aus als Funktion der Kapillarabmessungen, des Molgewichtes des Gases, der Temperatur sowie der Oberflächenkonzentration des Gases an den Kapillarenden. Die Oberflächenströmung wird durch die Gegenwart der Dampfphase sowie der Oberflächenrauhigkeit der Kapillare nicht beeinflußt, sofern die Endbedingungen an den Kapillaren und ihre Dimensionen unverändert bleiben. Die von Tomlinson und Flood über die Strömung von Äther und Äthylchlorid durch porösen Graphit erhaltenen Versuchsergebnisse werden gut durch die Beziehungen wiedergegeben, sofern die Bedingungen so gewählt werden, daß die Adsorption lediglich zur Ausbildung einer einzigen Schicht führt. Bei geringen Gas-Konzentrationen treten Abweichungen auf, die gedeutet werden. Desgleichen werden auch die Versuchsdaten von Carman (Strömung von SO_2 durch Silicagel) diskutiert.

H. Leugering (Mannheim)

Jones, W. M., **II. Oberflächenströmung durch Poren molekularer Dimensionen.** (Transact. Far. Soc. **48,** 562, 1952).

Die in Teil I abgeleitete Beziehung wird herangezogen, um die verschiedenen Faktoren zu ermitteln, die die Strömung von Gasen durch Membranen bestimmen, die Poren von der Größenordnung der diffundierenden Moleküle enthalten. Die Beeinflussung der Strömung durch die Molekülgröße und den Druck in der Dampfphase sowie durch Temperatur- und Druckgradienten quer zum porösen Material wird geprüft. Eine Ähnlichkeit mit Austausch- oder Fehlstellen-Diffusion wird gefunden.

H. Leugering (Mannheim)

b) Oberflächeneigenschaften

Bender, M.-New York, **The Electric Charge on Macroscopic Glass Surface** (Elektrische Ladung auf makroskopischer Glas-Oberfläche). (J. Coll. Sci., **9,** 400, 1954). (8½ S)

Das Zetapotential der Wände, mit denen eine kolloide Lösung in Berührung steht, kann sich entscheidend auf die Eigenschaften solcher Sole auswirken. Der Autor untersuchte deshalb die Stärke der elektroosmotischen Ströme in einer geschlossenen Glaszelle durch die hydrodynamischen Erscheinungen, die in der Zelle bei Anlegen eines elektrischen Potentials auftreten. Der p_H-Einfluß wird durch Daten belegt. Dabei zeigt es sich, daß die Beziehung zwischen Zellenhöhe und Teilchengeschwindigkeit, die in alkalischem oder gerade neutralem Medium parabolisch verläuft, sich einer Geraden nähert, wenn die Ladung der Glasoberfläche abnimmt und die elektroosmotischen Ströme verringert werden. Ferner ändert bei einer ebenen Glasfläche, die mit einer Elektrolytlösung in Berührung steht, das Zetapotential beim Übergang vom alkalischen in saures Medium sein Vorzeichen von minus nach plus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allen, J. A. und C. J. Haigh-Hobart, Australien, **The Surface Area of Nickel Oxalate Precipitates** (Die Oberflächenausdehnung von Nickeloxalat-Niederschlägen). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5245, 1954). (1¾ S.)

Die Oberflächenausdehnung der hergestellten Niederschläge von Nickel-Oxalat wurde bei 20 und 40° nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt: 1. über die Luftdurchlässigkeit in einer Apparatur, ähnlich der, wie sie von Rigden vorgeschlagen wurde, und 2. durch Messung der Lichtabsorption der Suspension. Es zeigte sich, daß die Oberflächenausdehnung des jeweiligen Niederschlages in Abhängigkeit von der Oxalsäurekonzentration durch zwei, einander überlagernde Effekte bestimmt wird, nämlich einerseits durch Keimbildung und Wachsen der Kristallite (wahrscheinlich bedingt durch Bildung des Komplexions Ni $(C_2O_4)^-$) und andererseits durch die Arten der in der Lösung vorliegenden einfachen Ionen, die dann überwiegen, wenn das Komplexion instabil ist. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roe, C. P. & P. D. Brass-United Staates Company, **The Adsorption of Ionic Surfactants and their Gegenions at the Air-Water Interface of Aqueous Solutions** (Die Adsorption von ionischen oberflächenaktiven Stoffen und ihren Gegenionen an der Luft-Wasser-Grenzfläche wäßriger Lösungen). J. Americ. Chem. Soc. **76,** 4703, 1954). (5 S.)

In wäßrigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe erreicht der Grenzflächenüberschuß bereits beträchtlich unterhalb der kritischen Mizellkonzentration einen Grenzwert und bleibt bis zu dieser Konzentration konstant. Diese Erscheinung wurde an Lösungen von Kaliumlaurat, Kaliumpalmitat, Laurylamin-Hydrochlorid und Natriumdodecylsulfat studiert durch Oberflächenspannungsmessungen nach der Tropfengewichtsmethode. Sie läßt sich thermodynamisch leicht durch die Gibbssche Gleichung deuten. Die induzierte Oberflächenaktivität von Elektrolyten in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe wird ebenfalls untersucht. Unter der Voraussetzung, daß der Oberflächenüberschuß an Gegenionen gleich demjenigen an Seifenionen ist, liefert die Gibbssche Gleichung Werte, die mit den gemessenen gut übereinstimmen, wenn man die Aktivitäten der Gegenionen nach Debye und Hückel aus den Ionendurchmessern in Kristallstrukturen berechnet. Wasserstoff-Ionen werden an der Grenzfläche nicht adsorbiert, wie Messungen bei verschiedenem pH ergaben. Zur Kontrolle wurden Messungen mit radioaktivem Kaliumpalmitat (C_{14} in der Karboxylgruppe) durchgeführt, die gute Übereinstimmung zeigten. Eine Methode zur Darstellung von Polystyrol-Filmen wird beschrieben. Diese dünnen Filme zeigen das gleiche Verhalten bezüglich der Oberflächenadsorption wie Luft-Wasser-Grenzflächen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Sachtler, W. M. H., G. Dorgelo und W. van der Knaap-Amsterdam, **Structure et Texture des Couches Métalliques de Nickel Obtenues par Évaporation et Déterminées avec l'Emploi du Microscope Électronique et de la Diffraction des Électrons** (Struktur und Textur von im Vakuum aufgedampften metallischen Nickelüberzügen, bestimmt durch Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung). (J. Chim. Phys. **51,** 491, 1954). (6 S.)

Zum Studium der grundlegenden Vorgänge bei der heterogenen Katalyse wurden extrem reine Nickelfilme hergestellt und ihre Struktur mit Hilfe von Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenographie und Emissionsspektroskopie untersucht. Das Nickel wurde in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur bei Drucken von 10^{-7} Torr langsam aufgedampft, wobei Dämpfe von Quecksilber und Hahndichtungsmitteln sehr sorgfältig ferngehalten wurden.

Im Gegensatz zu O. Beeck (und Mitarb., z. B. Advances in Catalysis, **2,** 151, New York 1950) konnten die Verfasser auch bei Abwesenheit von Inertgasen gut orientierte, mit der (110)-Fläche parallel zur Unterlage ausgerichtete Aufdampfschichten erhalten. Der Grad der Orientierung hängt nur von der Temperatur und von der Dicke der Schichten ab. Die beobachtete Orientierung wird mit Hilfe der von I. N. Stranski (Z. phys. Chem. (B) **11,** 342, 1931) entwickelten Vorstellungen über die Kinetik des Wachstums homöopolarer Kristalle theoretisch erklärt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß sich auf der kristallinen Oberfläche solcher orientierter Schichten keine „Plateaus" befinden, d. h., daß die Fläche (110), parallel zur Unterlage, nur sehr selten auf der Oberseite der Kristalle auftritt, also auch nicht für die von Beeck beobachtete gesteigerte katalytische Aktivität der orientierten Schichten verantwortlich sein kann.

In der Diskussion erläutert W. M. H. Sachtler diese Schlußfolgerung: Die Kriställchen zeigen, nachdem sie ihre endgültige Form erhalten haben, bei orientierten und nicht orientierten Filmen die gleichen Flächen. Also ist die Orientierung selbst (im eigentlichen Sinne) nicht die Ursache für die gesteigerte katalytische Aktivität.

Die Gegenwart eines Gases beim Aufdampfen bewirkt, unabhängig vom Grad der Orientierung, eine andersartige Veränderung im Aufbau der Schichten. Man erhält allgemein kleinere Kristalle, die u. U. noch nicht die Gleichgewichtsform erreicht haben und andere Flächen als (100) und (111) aufweisen, außerdem sicher in ihrem Gitterbau stärker gestört sind. Auf diese Veränderungen könnte dann die Steigerung der katalytischen Aktivität der bei Gegenwart von Gasen aufgedampften Schichten gegenüber der von im Hochvakuum hergestellten zurückzuführen sein.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

D'Or, L. und A. Orzéchowski-Liège, **Analyse de la Surface d'un Catalyseur Mixte par Mesures d'Adsorption** (Analyse der Oberfläche eines Mischkatalysators durch Adsorptionsmessungen). (J. Chim. Phys. **51,** 467, 1954). (7 S.)

Eine Reihe von 8 Nickel-Ceroxyd-Mischkatalysatoren verschiedener Mischungsverhältnisse von reinem Nickel bis zu reinem Ceroxyd, hergestellt durch gemeinsame Fällung mit Ammoncarbonat aus der Lösung der Nitrate, wurde durch 4 verschiedene Adsorptionsmessungen untersucht. Es wurden erfaßt:

1. Gesamtoberfläche nach der B. E. T.-Methode,
2. Der gesamte von Nickel bedeckte Oberflächenanteil durch Messung der Adsorption von Wasserstoff bei 180° C und Drucken bis 700 Torr;
3. Der von „metallischem Nickel" bedeckte Oberflächenanteil durch Messung der Adsorption von Wasserstoff bei — 196° C und Drucken bis 0.1 Torr. Unter „metallischem Nickel" wird dabei der Teil des Nickels verstanden, dessen Adsorptionsverhalten dem der von O. Beeck (Proc. Royal Soc. A 177, 61, 1940) untersuchten, im Vakuum aufgedampften Nickelfilme glich. Schließlich zeigt
4. die Messung der Adsorption von Phenol bei 180° C und dem Sättigungsdruck des Phenols bei 22° C, daß dabei eine dem Oberflächenanteil des „metallischen" Nickels entsprechende Menge Wasserstoff frei wird: Der „metallische" Nickelanteil chemisorbiert Phenol an zwei benachbarten Nickelatomen unter Verdrängung von zwei Atomen Wasserstoff. Nur das „metallische" Nickel scheint katalytisch aktiv zu sein. Die andere Form des Nickels und das Ceroxyd adsorbieren Phenol sehr fest, jedoch ohne chemische Veränderung.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Wiley, R. M.-Midland, Michigan, **Limited Coalescence of Oil Droplets in Coarse Oil-in-Water Emulsions** (Begrenzte Koaleszenz von Öltröpfchen in groben Öl-in-Wasser-Emulsionen). (J. Colloid Sci. **9,** 427, 1954). (10¼ S.)

Unter gewissen Bedingungen beobachtet man, daß die Koaleszenz von Emulsionströpfchen aufhört, wenn eine bestimmte ziemlich gleichmäßige Tropfengröße erreicht ist. Die Erscheinung tritt nur ein,

wenn ein in Wasser dispergierbares Kolloid von sehr hohem Molekulargewicht oder ein fein verteilter fester Stoff zugegen ist. Diese Erscheinung kann qualitativ mit Hilfe der Gibbs-Kelvinschen Gleichung, welche den Tröpfchenradius mit der Adsorption des Emulgators in Beziehung setzt, erklärt werden. Unter der Annahme, daß die Emulgatorpartikeln in einer Monoschicht an den Emulsionstropfen adsorbiert werden, wird eine Gleichung für die Grenzgröße der Tropfen abgeleitet. Diese Gleichung wird durch Versuche mit Emulsionen von monomerem Styrol unter Zusatz von kolloiden Partikeln mit bekanntem Durchmesser bestätigt.

H. Lange (Düsseldorf)

Dunning, H. N.-Bartlesville, Oklahoma, **Die Grenzflächenaktivität von Mesoporphyrin IX und einiger Derivate.** (J. Coll. Sci. **8**, 279, 1953). (9 S.)

Unter Anwendung der Methode des hängenden Tropfens wurden die Grenzflächeneigenschaften von Lösung von Mesoporphyrin IX (I), seinem Dimethylester (II) und dem Vanadinkomplex des Dimethylesters (III) untersucht.

II zeigt in Benzol oder Chloroformlösung gegen Wasser eine mäßige Grenzflächenaktivität. I und III zeigen eine wesentlich größere Aktivität. Die Grenzflächenaktivität der Ester steigt mit wachsender Alkalität der wäßrigen Phase, was auf eine alkalische Hydrolyse unter Bildung der aktiveren freien Säure zurückzuführen ist.

I und III bilden im Gegensatz zu II an der Benzol-Wasser-Grenzfläche nach einer kurzen Alterung feste Filme;

II zeigt den Effekt in geringerem Maße erst nach längerer Alterung.

H. Leugering (Mannheim)

d) Heterogene Katalyse

Trambouze, Y., Tran Huu The, M. Perrin und M. V. Mathieu-Lyon, **Sur les Renseignements Apportés par l'Analyse Thermique Differentielle dans l'Étude des Procédés d'Obtention des Catalyseurs** (Über die Auskünfte, die die differentielle thermische Analyse beim Studium der Herstellungsvorgänge von Katalysatoren liefert). (J. Chim. Phys. **51**, 425, 1954). (5 S.)

Am Beispiel der Entwässerung verschiedener Al_2O_3-Hydrate werden die Anwendungsmöglichkeiten der differentiellen thermischen Analyse aufgezeigt. Sichere Ergebnisse können nur erwartet werden, wenn die Ausgangssubstanz einphasig und gut kristallisiert ist und bei der thermischen Umwandlung nur eine feste Phase entsteht. Die Methode liefert allein zu wenig Daten zur Beurteilung thermischer Veränderungen. Sie wird daher zweckmäßig mit anderen Untersuchungsmethoden verknüpft und stellt dann ein wertvolles Hilfsmittel dar. In der vorliegenden Arbeit wurde die thermische Analyse mit der Thermogravimetrie (unter den gleichen Bedingungen durchgeführt), mit Röntgenstrukturuntersuchungen und mit Oberflächenbestimmungen nach der B.E.T.-Methode verbunden.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Schwab, G. M. und Waldschmidt, **L'Empoisonnement de l'Hydrogénation Catalysée par le Nickel** (Die Vergiftung der von Nickel katalysierten Hydrierung). (J. Chim. Phys. **51**, 461, 1954). (5¼ S.)

Die allmähliche Vergiftung von Hydrierungskatalysatoren durch steigende Mengen Kontaktgift ergibt zwei verschiedene Funktionen für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Giftmenge: Bei gewissen Kontakten ist die Funktion linear bzw. bilinear, bei anderen dagegen wird die Empfindlichkeit gegenüber der Vergiftung mit steigenden Mengen immer geringer. Zur Erklärung dieser Verschiedenheiten war angenommen worden, daß im ersten Fall der Katalysator aus einfachen Kristallen bestehe, während im zweiten ein poröses, polykristallines Material vorliegen sollte.

Am Beispiel der Hydrierung von Zimtsäureester an Nickelkatalysatoren, die aus $NiCO_3$ verschiedener Teilchengrößen (5 Fraktionen zwischen 0,133 und 0,0085 mm Teilchendurchmesser) bei zwei verschiedenen Temperaturen (330 und 420° C) durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt wurden, wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Aktivierungswärme von der Menge des zugesetzten Äthylmerkaptans gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die oben gemachte Annahme: Die Oberfläche des aus feinteiligem Carbonat hergestellten Katalysators verhält sich in Bezug auf die Empfindlichkeit gegenüber der Vergiftung und auf die Aktivierungsenergie so, als ob sie aus zwei verschiedenen, in sich homogenen Teilflächen bestehe (bilineare Abhängigkeit), während der aus großen Teilchen hergestellte, poröse Katalysator bei der allmählichen Vergiftung eine kontinuierlich sinkende Empfindlichkeit gegenüber der weiteren Vergiftung und eine kontinuierlich steigende Aktivierungsenergie aufwies.

Die beiden Teilflächen des ersten Katalysators sind zwei verschiedenen Gruppen von aktiven Zentren zuzuordnen, die vielleicht von zwei bestimmten kristallographischen Flächen dargestellt werden. Die kontinuierliche Veränderung von Empfindlichkeit und Aktivierungsenergie ist als Wirkung einer sehr großen Zahl von energetisch verschiedenen aktiven Zentren im porösen Katalysator zu erklären. Eine besonders starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei ganz geringen Zusätzen von Äthylmercaptan zu Beginn der Reaktion, wie sie bei einigen Katalysatoren aus Teilchen mittlerer Größe beobachtet wurde, wird als Wirkung einer Zusammenlagerung von Primärteilchen während der Katalyse gedeutet.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Gwathmey, A. T. und R. E. Cunningham, **Influence d'Atomes Étrangers sur les Propriétés Catalytiques et la Structure Superficielle de Certaines Faces d'un Monocristal de Cuivre** (Der Einfluß von Fremdatomen auf katalytische Eigenschaften und Oberflächenstruktur bestimmter Flächen eines Kupfereinkristalls). (J. Chim. Phys. **51**, 497, 1954). (7¼ S.)

Läßt man Wasserstoff und Sauerstoff an großen Kupfereinkristallen katalytisch zu Wasser reagieren, so erleidet die Oberfläche durch diese Katalyse starke Veränderungen. Dabei entstehen auf den einzelnen Flächen Muster aus bestimmten kristallographisch definierten anderen Flächen und unter gewissen Bedingungen auch baumartige Gebilde aus pulvrigem Kupfer. Die Verfasser hatten früher an großen, kugelförmig zugeschliffenen Einkristallen gezeigt, daß dieser Umbau der Oberfläche durch die Anwesenheit geringer Mengen fremder Stoffe erheblich beeinflußt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserbildung aus einer Mischung von 95% Wasserstoff und 5% Sauerstoff bei 350 und 400° C und Atmosphärendruck gemessen.

Als Katalysatoren dienten wieder Kupfereinkristalle, die jetzt jedoch parallel zu den wichtigsten kristallographischen Flächen (100), (110), (111), (311) und (221) zugeschnitten waren. Sie wurden nach mechanischem und elektrolytischem Polieren abgespült und in einer Wasserstoffatmosphäre bei 500° C vorbehandelt.

Die Flächen wurden einzeln untersucht und zeigten deutliche Unterschiede in der katalytischen Aktivität und in der Veränderung ihrer Oberflächenstruktur. Die auf den Flächen entstehenden Muster haben grundsätzlich die gleiche Symmetrie wie die Flächen selbst und bestehen durchweg aus kleinen Abschnitten niedrig indizierter Flächen. Wurden auf die Flächen vor dem Versuch geringe Mengen von Silber oder Zink aufgedampft oder geringe Mengen Chromoxyd aus einer molaren Lösung aufgebracht, so veränderten sich dadurch die katalytische Aktivität, die Art der sich bildenden Muster und die Menge des gebildeten pulverigen Kupfers. Diese Wirkungen des Aufbringens von Fremdatomen werden im einzelnen beschrieben. Bei der „Neuordnung" der Oberfläche der Katalyse handelt es sich nicht um eine Art Rekristallisation unter dem Einfluß der Temperatur, sondern um eine besondere Wirkung der Katalyse. Die Art der sich ausbildenden Oberflächenstruktur und die katalytischen Eigenschaften hängen weniger mit der Gleichgewichtsform des Kristalls in Kontakt mit seinem Dampf als vielmehr mit der Zusammensetzung des reagierenden Gasgemisches, der Reaktionstemperatur und der Art und Menge der zugesetzten Fremdatome zusammen.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Trambouze, P. u. B. Imelik-Paris, **Étude des Catalyseurs â Base de Cuivre Utilisés dans la Synthése des Méthylchlorosilanes** (Eine Untersuchung der für die Synthese von Methylchlorosilanen verwendeten, auf Kupferbasis hergestellten Katalysatoren). (J. Chim. Phys. **51,** 505, 1954). (11 S.)

Während der Herstellung von Kupfer-Silicium-Kontaktmassen läßt sich die Bildung einer intermetallischen Phase von Kupfer und Silicium beobachten. Sie tritt während der thermischen Behandlung der Kontakte auf und scheint sich vor allem bei erhöhten Temperaturen leicht zu bilden. Sie ist in weiten Grenzen der Zusammensetzung beständig. Die Bedingungen für die Bildung dieser Phase werden studiert.

Katalysatoren, in denen diese Phase nicht vorliegt, scheinen für die Synthese von Methylchlorosilanen ungeeignet zu sein. Sie liefern Silane ohne Einbau des organischen Restes, vor allem bei feiner Verteilung des Kupfers. Reaktionsmechanismus und Bedeutung der intermetallischen Phase für den Ablauf der Synthese werden diskutiert.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

Garton, G. und J. Turkevich-Princeton, **Altération de Structure de la Surface d'un Catalyseur et Activité Catalytique d'un Catalyseur de Platine** (Strukturveränderungen der Oberfläche eines Katalysators und katalytische Aktivität eines Platinkatalysators). (J. Chim. Phys. **51,** 516, 1954). (3 S.)

Die seit langem bekannte „katalytische Korrosion" von Platinkontakten bei der Ammoniakoxydation wurde licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Polierte Platinplättchen wurden einige Stunden lang bei heller Rotglut als Katalysatoren benutzt und zeigten danach eine starke Rekristallisation mit terrassenförmigen Bildungen, die meist rechtwinklig, d. h. hauptsächlich von (100)-Flächen begrenzt waren. Daneben traten in unregelmäßiger Verteilung Buckel oder Warzen mit mehreren kleinen Vertiefungen in ihrer Oberfläche auf.

Zum Vergleich wurden Versuche mit rein thermischer Beanspruchung (1000° C, 24h) und mit Einwirkung von Sauerstoff, Ammoniak, Stickstoffmonoxyd und -dioxyd (1000°, 12h) durchgeführt. Thermische Beanspruchung und Sauerstoffbehandlung ergaben keine Veränderungen der oben beschriebenen Art. Die Behandlung mit den Stickstoffverbindungen führte zwar zu ähnlichen Rekristallisationen, jedoch in viel geringerem Maße als die Katalyse.

Die unbenützten und die katalytisch korrodierten Plättchen wurden auf ihre katalytische Aktivität bei der Äthylenhydrierung und der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd geprüft. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die katalytische Aktivität im wesentlichen nur von der Größe der Oberfläche und nicht von der Zahl der Kanten und Ecken abhängt.

W. Blumrich (Frankfurt/M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Herak, J. und B. Težak-Zagreb, **Koagulationseffekte des Kaliumperchlorats, des Kaliumchlorats und des Natriumbenzoats am positiven Silberbromid-Sol und des Kaliumsulfats an den positiven Solen der Silberhalogenide.** (Arhiv kem. **26,** 1, 1954). (4 S., Orig. englisch)

Die elektrolytische Koagulation der positiven Silberhalogenid-Sole in statu nascendi wurde durch tyndallometrische Messungen verfolgt. Die Konzentration der Sole wurde jeweils konstant gehalten (0,0002 molar), während die Konzentration des potentialbestimmenden Ions (Ag^+) in verschiedenen Versuchen systematisch variiert wurde. Die Koagulationswerte der Chlorat-, Perchlorat-, Benzoat- und Sulfat-Ionen wurden graphisch in Abhängigkeit von der Konzentration des überschüssigen Silbernitrats dargestellt. Diese Werte der einwertigen Gegenionen vermindern sich in der Reihenfolge: Perchlorat > Chlorat > Azetat > Propionat > Butyrat > Valeriat > Benzoat (einige Werte sind aus einer früheren Arbeit entnommen). Es ist bemerkenswert, daß die Löslichkeit der Silbersalze betreffender Anionen dieselbe Reihenfolge aufweist. Zwischen den Logarithmen der Koagulationswerte dieser Anionen und der Löslichkeit ihrer Silbersalze konnte (ausgenommen das Benzoat-Ion) eine lineare Beziehung festgestellt werden.

E. Matijević (Zagreb)

Schulz, K. F. und B. Težak-Zagreb, **Vergleich der Koagulationseffekte an den dialysierten Silberjodid-Solen und Solen in statu nascendi.** (Arhiv kem. **26,** 187, 1954). (3 S., Orig. englisch)

Aus einem Vergleich der Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthan-Nitrats an den dialysierten Solen des Silberjodids von Kruyt und Klompè mit den Werten für dieselben Gegenionen an AgJ-Solen in statu nascendi von Schulz und Težak geht offensichtlich hervor, daß man keine wesentlichen Unterschiede feststellen kann. Somit können die Resultate an dialysierten und frisch bereiteten Solen verglichen werden.

E. Matijević (Zagreb)

Naik, Y. G.-Ahmedabad, **Correlation between optical and dynamic methods of measuring size of water drops in a cloud** (Die Wechselbeziehung zwischen optischen und dynamischen Methoden zur Messung der Größe von Wassertropfen in einer Wolke). (J. Coll. Sci. **9,** 393, 1954). (7 S.)

Es wird ein Vergleich vorgenommen zwischen der für die in einer Wolke bei Lichtdurchstrahlung beobachteten Beugungsringe gültigen und der exakten Mieschen Theorie. Die experimentelle Bestimmung der Radien der Wassertröpfchen auf der Grundlage dieser beiden Theorien zeigt, daß für Radien zwischen 1 und 5 μ die Miesche Theorie übereinstimmende Werte wie die Cunninghamsche Gleichung liefert, während sich nach der Beugungstheorie unterhalb 3 μ höhere Werte ergeben als bei der Ermittlung nach der dynamischen Methode. Eine aus der Mieschen Theorie berechnete Kurve ist geeignet, jede Tröpfchengröße, sei es bei Beobachtung der Corona oder bei Bestimmung des ersten Intensitätsminimums des gestreuten monochromatischen Lichtes, exakt anzugeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Težak, B., E. Matijević, K. Schulz, J. Kratohvil, R. Wolf u. B. Cernicki-Zagreb, **The Precipitation Processes as Indicators for Methoric Structures. The Effect of Mixture of Electrolytes, of Solvents, and of Colloid Substances** (Die Fällungsprozesse als Indikatoren für methorische Strukturen. Einfluß von Elektrolytgemischen, Lösungsmitteln und kolloiden Substanzen). (J. Coll. Sci., Suppl. **1,** 118, 1954). (9 S.)

Die charakteristischen Maxima und kritischen Grenzen, wie sie sich aus typischen Kurven über den Fällungs- oder Koagulationsverlauf bei der Aggregation anorganischer Salze geringer Löslichkeit ergeben, verschaffen Einblick über die Struktur von methorischen, d. h. Grenzschichten zwischen Metall und Lösung. Als Beispiele werden angeführt: (1) die Konkurrenzwirkung von Mischungen aus La $(NO_3)_3$ mit KNO_3, K_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$ oder $MgSO_4$ bei der Herstellung von AgBr- oder AgJ-Solen; (2) der Einfluß von Dioxan auf die Brauchbarkeit von KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ und $La(NO_3)_3$ bei der Koagulation von AgBr-Solen; und (3) die Wirkung kleiner Mengen von AgJ auf die Fällung von AgBr- und AgJ-Solen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Richardson, E. G.-Newcastle, **Das Fließverhalten von Emulsionen. II.** (J. Coll. Sci. **8,** 367, 1953) (7 S.).

Die Arbeit befaßt sich in erster Linie mit dem Einfluß der Teilchengröße auf die Viskosität von Emulsionen, weiterhin werden Experimente beschrieben, die den Mechanismus des Fließens konzentrierter Emulsionen beleuchten. Die scheinbare Viskosität von Emulsionen gleicher Konzentration und gleicher Größenverteilung um einem bestimmten mittleren Teilchen-Durchmesser ist letzterem umgekehrt proportional. Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität konzentrierter Emulsionen sowie die Abhängigkeit vom Strömungsgradienten kann durch Störung der Kugelform und durch gegenseitiges Gleiten erklärt werden.

H. Leugering (Mannheim)

Sherman, P., **Studien über Wasser-in-Öl-Emulsionen I. Der Einfluß der Konzentration der dispersen Phase auf die Viskosität der Emulsion.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 70, 1950). (5½ S.)

Unter Anwendung eines Kapillar-Plastometers mit veränderlichem Druck wurde der Einfluß der Veränderung des Verhältnisses der zwei Phasen auf die reziproke Beweglichkeit (reciprocal mobility) (I) von Wasser-in-Öl-Emulsionen untersucht.

Bei Wassergehalten bis zu 50 Vol. % und 2—5 % Emulgatorzusatz bzw. 60 Vol. % und 1 % Emulgator wurde kein besonderer Anstieg von I beobachtet; die Emulsion zeigt das Verhalten einer Newtonschen Flüssigkeit. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes treten ausgeprägte Änderungen auf: Anstieg von I auf einen Maximalwert, Ausbildung eines Fließpunktes, Auftreten von Plastizität. Oberhalb einer gewissen Grenzkonzentration der dispersen Phase tritt Inversion zu einer instabilen Öl-in-Wasser-Emulsion auf, wobei die Viskosität stark abfällt. Sowohl das Maximum von I als auch der Inversionspunkt hängen von der Emulgatorkonzentration ab.

Im Newtonschen Bereich gelten die modifizierten Einsteinschen und Richardsonschen Beziehungen. Im Bereich der Plastizität gilt die abgeänderte Hatschecksche Gleichung.

H. Leugering (Mannheim)

Sherman, P., **Studien über Wasser-in-Öl-Emulsionen. II. Einfluß des p_H-Wertes auf die reziproke Beweglichkeit.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 74, 1950) (2 S.)

Wasser-in-Öl-Emulsionen wurden in einem großen p_H-Bereich untersucht, wobei nichtionogene Emulgatoren verwendet wurden. Die reziproke Beweglichkeit sowie die Stabilität bleibt bis zu einem bestimmten p_H unbeeinflußt. Oberhalb dieses Wertes tritt Inversion und Abfall der Viskosität ein. Mit steigendem p_H (über 7,0) wird der Emulgator zunehmend in der wäßrigen Phase löslich.

H. Leugering (Mannheim)

Sherman, P.-Tottenham, **Studien über Wasser-in-Öl-Emulsionen. III. Eigenschaften von Grenzflächenfilmen von Sorbitansesquioleat.** (J. Coll. Sci. **8,** 35, 1953). (3 S.)

Die in der Grenzfläche Öl-Wasser gebildeten Sorbitansesquioleat-Filme sind viskos und scheinbar fest. Die Amsorption verläuft anscheinend in zwei Schritten: Zunächst verläuft ein langsamer Vorgang, gekennzeichnet durch Ansteigen der Viskosität in der Grenzfläche auf einen Maximalwert; anschließend fällt die Viskosität auf einen konstanten Wert ab. Die Erscheinung kann von Bedeutung sein für das Alterungsverhalten von Wasser-in-Öl-Emulsionen mit hoher Konzentration in dispergierter Phase.

H. Leugering (Mannheim)

Harmsen, G. J., J. van Schooten und J. Th. G. Overbeck-Utrecht, Holl., **Viskosität und elektroviskoser Effekt des AgJ-Sols. I. Einfluß des Geschwindigkeitsgradienten und der Alterung auf das Sol.** (J. Coll. Sci. **8,** 64, 1953). (7½ S.)

Es wird gezeigt, daß die bei Alterung des AgJ-Sols auftretende Viskositätsabnahme hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich auf ein in-Lösung-gehen von Elektrolyten zurückgeführt werden muß. Die Viskosität des AgJ-Sols nimmt mit steigendem Strö-

mungsgradienten ab, und zwar um so ausgeprägter, je höher die Konzentration und je niedriger der Elektrolytgehalt ist.

H. Leugering (Mannheim)

Harmsen, G. J., J. van Schooten und J. Th. G. Overbeck-Utrecht, Holl., **Viskosität und elektroviskoser Effekt des AgJ-Sols. II. Einfluß der AgJ- und Elektrolytkonzentration auf die Viskosität.** (J. Coll. Sci. **8,** 72, 1953). (8 S.)

An AgJ-Sol wurden bei verschiedenen Sol- und Elektrolytkonzentrationen Viskositätsmessungen durchgeführt. Bei höherer Sol- und geringer Elektrolytkonzentration bewirkt die Wechselwirkung der Doppelschichten eine Viskositätszunahme (elektroviskoser Effekt). Dieser Effekt verschwindet praktisch bei Elektrolytkonzentrationen über 25 mmol/l, ebenfalls beim Übergang zur Konzentration Null. — Eine theoretische Deutung des elektroviskosen Effektes bei höheren Konzentrationen wird gegeben.

H. Leugering (Mannheim)

Stigter, D.-Utrecht, **The Concentration Dependence of the Electrophoretic Mobility of Soap Micelles** (Die Konzentrationsabhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit von Seifenmizellen). (Recueil **73,** 771, 1954). (12 S.)

Die beobachtete elektrophoretische Beweglichkeit u von Natriumdodecylsulfat-Mizellen in reinem Wasser und in NaCl-Lösungen nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei der Elektrophorese im geschlossenen System das Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung strömt. Es wird angenommen, daß die wahre Beweglichkeit u_t der Mizellen in reinem Wasser von der Konzentration der Seife unabhängig ist. Bei Anwesenheit von NaCl wird die Konzentrationsabhängigkeit von u_t unter Berücksichtigung der negativen Adsorption des NaCl an den Mizellen berechnet. Aus der Differenz der Konzentrationsabhängigkeiten von u und u_t wird das Volumen Φ_B der Mizellen einschließlich des mitgeführten Wassers ermittelt. Φ_B nimmt mit zunehmender Ionenstärke und somit abnehmender Dicke der elektrischen Doppelschicht ab. Dies stimmt mit einer theoretischen Ableitung für das Modell einer Kugelmizelle überein.

H. Lange (Düsseldorf)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Sippel, A.-Freiburg i. Br., **Neues von der Acetatfaser.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1317, 1954). (4 S.)

Es werden die Möglichkeiten des Einsatzes physikalischer Meßmethoden zur Beschreibung des sog. „Griffs" diskutiert. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang dem in der angelsächsischen Literatur häufig benutzten Begriff der Compliance (Geschmeidigkeit) bzw. Compliance Ratio zu (Differenz der reziproken Elastizitätsmoduln bei 10 bzw. 5% Dehnung); insbesondere aber der graphischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen Compliance Ratio und Elastizitätsmodul. Für den Fall der Fasern aus Zelluloseacetat wird der Zusammenhang dieser Beziehung einerseits mit den Besonderheiten des Molekülmodells (elastisches, weitgehend gestrecktes Stäbchen), andererseits mit den besonderen mechanischen Eigenschaften der Faser hergestellt, insbesondere der Knitterbeständigkeit. Auf einen Zusammenhang zwischen der Neigung zur elektrischen Aufladung und der Lichtbeständigkeit der Fasern wird hingewiesen, ferner auf phototrope Stoffe als Lichtschutzmittel.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Philip C. Schere and Norbert J. Crookston-Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, **Solvatation of Cellulose Nitrate in Aceton-Water Mixtures** (Solvatation von Zellulosenitrat in Aceton-Wassermischungen). (J. Polymer. Sci. **14,** 129, 1954). (9 S.)

Es wurden die von Zellulose-Nitrat (12% Stickstoff, mittlerer Polymerisationsgrad 392) aus Aceton-Wassergemischen adsorbierten Wasser- und Acetonmengen als Funktion der Wasser- bzw. Acetonkonzentration bestimmt. Der Acetongehalt wurde von 0—65 Gew. % variiert. Da, zumal bei höheren Acetonkonzentrationen, eine Unterscheidung zwischen tatsächlich und nur mechanisch festgehaltenen Lösungsmitteln, etwa durch Untersuchung der gequollenen Nitrozellulose, unmöglich war, wurden die Konzentrationsänderungen des obenstehenden Lösungsmittelgemisches refraktometrisch untersucht. Vorversuche stellten sicher, daß geringe Mengen evtl. gelöster Nitrozellulose innerhalb der Fehlergrenze den Brechungsindex des Flüssigkeitsgemisches nicht beeinflußten. Die Konzentrationsänderungen in der obenstehenden Flüssigkeit rühren sowohl von adsorbiertem Wasser, wie Aceton her. Um die Absolutwerte des adsorbierten Wassers und Acetons zu berechnen, wird weiter angenommen, daß für die Adsorption des Acetons an die Nitrozellulose die Freundlichsche Adsorptionsisotherme gilt. Mit dieser Annahme und einem ausführlich beschriebenen rechnerischen Näherungsverfahren lassen sich die pro Glukosebaustein adsorbierten Wasser- und Acetonmengen als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Acetons im Flüssigkeitsgemisch im untersuchten Konzentrationsbereich ausrechnen.

O. Broens (Marburg)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Arnold, W.-Ludwigshafen a. Rh., **Kunstharzleime und ihre Bedeutung für die Holzindustrie.** (Chemie **3,** 73, 1952). (8½ S.)

Die in der Holzindustrie allgemein eingeführten Kunstharzleime gestatten außer der Verleimung von Holz auch die Verwertung von Holzabfällen. Mit ihrer Hilfe können trocken-, wasser- und kochfeste Verleimungen hergestellt werden. Der Leimaufwand ist geringer als bei Verwendung natürlicher Leime. Das Abbinden kann im Gegensatz zu diesen bei Raumtemperatur und in Heißpressen erreicht werden. Die Zuführung von Wärme beschleunigt das Abbinden und verkürzt die Haltbarkeit der Leimansätze. Große Mengen Streck- und Füllmittel können eingearbeitet werden. Reine Kunstharzverleimungen sind schimmelsicher.

F. Peters (Hagen)

d) Elastomere und Weichmacher

Glazer, J. u. J. H. Schulman-Cambridge, **Vulkanisation von Naturgummi durch Schwefelmonochlorid.** (J. Polymer Sci. **14,** 169, 1954). (11 S.)

Fügt man zu verdünnten Lösungen von Naturummi Schwefelmonochlorid hinzu, so geliert die Lösung bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit (Kaltvulkanisation). Die Verf. benützen die bei Umführen des Reaktionsgemisches unter definierten Bedingungen benötigte Gelierungszeit als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Kaltvulkanisation (Gelierungszeit reproduzierbar auf 5%). Wie die Verf. zeigen, läßt sich die Kaltvulkanisation durch normale Vulkanisationsbeschleuniger der Heißvulkanisation beschleunigen. Die Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger beruht nach Ansicht der Verf. auf aktiven Wasserstoffatomen der Beschleuniger. Zum Beleg wurden Versuchszeiten über die reaktionsbeschleunigende Wirkung einfacher Verbindungen, die -OH, $-NH_2$ und -SH-Gruppen enthalten, mitgeteilt. Völlige Substitution der Wasserstoffatome setzt die Gelierungszeit erheblich herab. Da offensichtlich kein Zusammenhang zwischen der Säuren- bzw. Basenstärke der Verbindungen und der Reaktionsbeschleunigung besteht, nehmen die Verf. einen Reaktionsverlauf über freie Radikale an:

$$R-X-H \rightarrow R-X^* + H^*;\ R = \text{organ. Radikal}$$
$$X = S, O \text{ oder } N.$$

Bei der Untersuchung der reaktionsbeschleunigenden Wirkung der einfachen aliphatischen Alkohole zeigt sich, daß diese in benzolischer Lösung etwa dem Quadrat der Alkoholkonzentration proportional ist. Wie ein Vergleich mit Aceton zeigt, beruht die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Alkohole nicht auf ihrem Charakter als Fällungsmittel für in Benzol gelösten Kautschuk.

O. Broens (Marburg)

Thirion, P.-Paris, **La Conférence de Technologie du Caoutchouc de Londres, juin 1954** (Die Konferenz über Kautschuk-Technologie in London, Juni 1954). (Revue Gén. Caoutch. **31,** 895, 1954). (3 S.)

Zusammenfassender Bericht über obengenannte Tagung.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Dole, M, C. D. Keeling, D. G. Rose-Evanston, **The pile irridation of polyethylene** (Pile-bestrahltes Polyäthylen). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4304, 1954). (8 S.)

Bei der Bestrahlung von Polyäthylen mit von γ-Strahlung begleiteten schnellen und thermischen Neutronen wurde die Änderung des Verhaltens mit der Bestrahlungsdauer und Intensität durch die Aufnahme eines Zug-Dehnungs-Diagramms, Festigkeitsdiagramms, Analyse des ausgeschiedenen Gases, Bromabsorption, Infrarotabsorption, Gelbildungsfähigkeit und Änderung der Viskosität bestimmt. Zu Beginn der Bestrahlung wird Wasserstoff abgeschieden, und die Vinyliden-Gruppe verschwindet. Diese Abnahme an ungesättigten Gruppen wird durch die Bildung neuer Vinylgruppen überkompensiert. Denn 70—80% des erzeugten Wasserstoffs stammt aus neu gebildeten Doppelbindungen und nur 20—30% aus Vernetzungen und Verzweigungen, wie die Bromabsorptionsmessungen zeigen. Aus der Zusammensetzung des entstehenden Gases muß man ferner schließen, daß am häufigsten C-H-Bindungen zerstört werden, dann folgen C-C-Seitengruppenbindungen. Am festesten sind die C-C-Bindungen in der Hauptkette. Das mittlere Molekulargewicht des löslichen Anteils, viskosimetrisch bestimmt, steigt zunächst an, nimmt dann aber auf $^1/_3$ seines Ausgangswertes ab. Um die anfängliche rasche Abnahme der Vinylidenbindungen zu erklären, wird angenommen, daß durch die Bestrahlung freie Radikale als aktive chemische Zentren gebildet werden, welche in der Substanz frei beweglich sind und zu den Vinylidengruppen hinwandernd sie absättigen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Wiklander, L. u. E. Nilsson-Uppsala, **Ion Release as Influenced by the Mode of Exchange** (Die Freigabe von Ionen in Abhängigkeit von der Art des Austausches). (J. Coll. Sci., **9,** 223, 1954). (10 S.)

Eine einfache Theorie wird entwickelt über den kontinuierlichen Ionenaustausch, wie er vermutlich in natürlichen Systemen, d. h. biologischen Systemen und im Boden vor sich geht. Eine Reihe von experimentellen Tatsachen werden unter diesen Gesichtspunkten diskutiert. Das Ausmaß der Freigabe von adsorbierten Ionen läßt sich berechnen und wird verglichen mit der entsprechenden Abgabe beim schubweisen Austausch des statischen Systems. Die experimentellen Ergebnisse stützen die Theorie und zeigen, daß die Art des Austausches einen wesentlichen Selektivitätsfaktor bildet. Deshalb können auch Gleichgewichtsquotienten, wie sie beim stufenweisen Austausch ermittelt werden, nicht direkt auf natürliche Systeme mit kontinuierlichem Ionenaustausch übertragen werden, außer wenn der stufenweise Austausch nur eine sehr geringe Menge adsorbierter Ionen umfaßt.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

McSweeney, E. E. und W. J. Mueller-Columbus, Ohio, **Bibliography of Butyl Rubber** (Bibliographie von Butyl-Kautschuk). (Rubber Age, **38,** 247, 1954). (6 S.)

Zusammenstellung von 378 Literaturzitaten.

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Fox, jr., T. G. und P. J. Flory, **Viskositätszahl-Beziehungen für Polystyrol.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1915, 1951). (5½ S.)

An Polystyrol-Fraktionen vom Molgewicht $7{,}0 \cdot 10^4$ bis $1{,}27 \cdot 10^6$ werden in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen Viskositätszahlbestimmungen durchgeführt. Die erhaltenen Werte werden zusammen mit früheren Ergebnissen eingehend diskutiert und unter Benutzung der kürzlich aufgestellten Beziehungen ausgewertet.

H. Leugering (Mannheim)

Tromsdorf, R.-Darmstadt, **Über Perlpolymerisation** (Makromol. Chemie **13,** 76, 1954). (13 S.)

In Wasser schwerlösliche Polymere sind mit Hilfe von Suspensionsstabilisatoren emulgiert polymerisierbar. Der Vorgang verhält sich kinetisch wie eine wassergekühlte Blockpolymerisation. Die Verfahrensmethodik wird eingehend geschildert und auf die Fehler eingegangen, die zu schlechten Ergebnissen, wie ungleichmäßige Perlengröße, Pulvereinschluß oder Verunglücken eines Ansatzes infolge zu geringer Oberflächenspannung führen. In einer Tabelle werden für die verschiedenen Polymerisationsverfahren die Arbeitsweisen, Reaktionsmechanismen und Ergebnisse gegenübergestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H., M. B. Elder u. J. N. Ulevitch-Cleveland, **Determination of Surface Area and Particle Size of Synthetic Latex by Adsorption. I Latices Containing Fatty Acid Soaps** (Bestimmung der Oberfläche und Teilchengröße von synthetischem Latex durch Adsorption. I. Latices, welche Fettsäureseifen enthalten). (J. Coll. Sci. **9,** 89, 1954). (16 S.)

Zur Bestimmung der Oberfläche und Teilchengröße von synthetischem Latex, der Fettsäureseife enthält, titriert man ihn mit Seife, bis die kritische Micellkonzentration erreicht ist. Den Titrationsendpunkt bestimmt man durch die Aufnahme der Oberflächenspannung oder der Leitfähigkeit als Funktion des Seifenzusatzes. Beide Verfahren ergeben übereinstimmende Werte, ihre Technik und Anwendungsgrenzen werden eingehend diskutiert. Der mittlere Durchmesser *Ds* eines Latexteilchens berechnet sich nach der Formel

$$D_s = \frac{9{,}961}{(S_i A_i + S_a A_a)\,\varrho}$$

S_i = Seifenkonz. am Anfang
S_a = Seifenkonz. am Ende, bei kritischer Micellkonzentration
A_i = Oberfläche in Å² pro Seifenmolekül im Latex zu Beginn
A_a = ————pro zugesetztem Seifenmolekül
ϱ = Dichte des Polymeren

Die wirksamen mittleren molekularen Seifenoberflächen zur Berechnung der Teilchengröße wurden bestimmt für: Laurat-, Myristat-, Oleat-, Palmitat-, Stearat- und OSR-Seifen. Sie bleiben konstant bis zu 50° C. Die untersuchten Latices bestanden aus reinem Polystyrol und verschiedenen Styról-Butadien-Mischpolymerisaten.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H., M. E. Elder u. C. Moore, **Determination of Surface Area and Particle Size of Synthetic Latex by Adsorption. II. Latices Containing Resin Acid Soaps.** (Bestimmung der Oberfläche und Teilchengröße von synthetischem Latex durch Adsorption. II. Latices, welche Harzsäureseifen enthalten). (J. Coll. Sci. **9,** 104, 1954). (7 S.)

Zur Untersuchung von Harzseifen enthaltenden Latices nach dem in I angegebenen Verfahren (vgl. obiges Referat) erhält man nur konduktometrisch verläßliche Werte. Die Oberflächenwerte der Seifen von: K-wood Harz, Harz 731, Pexite 42 und Gum 42 sind für die Natrium- und Kaliumsalze gleich, bis 50° C bleiben sie konstant. Fettsäureseifen verdrängen Harzseifen während der Titration von der Polymeroberfläche. Deshalb stören auch freie Harzsäuren im Gemisch die Untersuchung nicht und brauchen vorher nicht neutralisiert zu werden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H., M. E. Elder-Cleveland, **Determination of Surface Area and Particle Size of Synthetic Latex by Adsorption. IV. Latices Containing Daxad 11,** (Bestimmung der Oberfläche und Teilchengröße von synthetischem Latex durch Adsorption. IV. Latices, welche Daxad 11 enthalten). (J. Coll. Sci. **9,** 347, 1954). (5 S.)

In vielen synthetischen Latices wird als Emulgator Daxad 11, eine Mischung von Natriumsulfat und Natriumsalzen einer Polynaphthalinsulfosäure verwandt. Die von ihm eingenommene Oberfläche ist 11×10^{12} Å² pro Gramm, 2,2 mal so viel wie die des Natriumoleats. Bei der Oberflächentitration stört Daxad 11 nicht, da es von Harz- und Fettsäureseifen verdrängt wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Tobolsky, A. V., E. Catsiff-Princeton, **Reduced Equation for Viscoelastic Behavior of Amorphous Polymers in the Transition Region.** (Reduzierte Zustandsgleichung des visko-elastischen Verhaltens amorpher Polymerer im Umwandlungsgebiet). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4204, 1954). (4 S.)

Die Zug-Relaxationskurve amorpher Polymerer im Bereich der Einfriertemperatur ist gut durch eine allgemeine Gleichung darstellbar, wenn man reduzierte Zustandsgrößen anstelle spezifischer benutzt. Die Grundgröße, auf welche die Relaxationszeit und die Temperatur bezogen werden, ist der Wert, welchen sie bei einer bestimmten, in der Nähe der Einfriertemperatur liegenden Temperatur annehmen. Das Theorem wird an Polymethylmethacrylat, Paracril 26, GR-S, Butadien-Styrol 60/40, 50/50 und 30/70 geprüft.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hagen, C., G. Pahl-Hamburg, **Messung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumgummi.** (Kautschuk und Gummi **7,** 218, 1954). (4½ S.)

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird nach dem nichtstationären Verfahren vorgenommen, die Methodik und ihre mathematischen Grundlagen ausführlich besprochen. Für zwei nicht näher charakterisierte Produkte ergeben sich folgende Werte:

a) Dichte 0,43 g/ccm λ = 0,042 kcal/m. h. Grad
b) Dichte 0,15 g/ccm λ = 0,037 kcal/m. h. Grad

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Wick, M., W. Dietz-München, **Erfahrungen mit Siliconkautschuk** (Kautschuk und Gummi **7,** 222, 1954). (6 S.)

Die chemischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Siliconkautschuk werden in Abhängigkeit von der Temperatur und den verwendeten Füllstoffen beschrieben. Besonders berücksichtigt werden vier Kieselsäure-Füllstoffe verschiedener Teilchengröße und mit verschiedenem Elektrolytgehalt. Die Verarbeitungsverfahren werden in einem besonderen Abschnitt beschrieben und abschließend auf die Anwendungsmöglichkeiten von Silikonkautschuk eingegangen. 21 ausführliche Tabellen geben hierzu eine große Zahl von Meßwerten an.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Lawton, E. J., J. S. Balwit, A. M. Buechle-Schenectady N. Y., **Properties of Irradiated Polyethylene, Effect of Initial Molecular Weight** (Eigenschaften bestrahlten Polyäthylens und der Einfluß der anfänglichen Molekulargewichte). (Ind. Eng. Chem. **46,** 1703, 1954). (6 S.)

Polyäthylen wird durch Betrahlung mit energiereichen Elektronen versetzt. Um 7 technische Proben mit einem Molekulargewicht von 7000—35 000 in 90° C heißem Toluol unlöslich zu machen, ist eine

Dosis von 10^6—10^8 Röntgen notwendig, und zwar ist die Dosis umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Der Quellungsgrad bei konstanter Dosis ist um so größer, je länger das Molekül ist. Die Dehnbarkeit nimmt bei geringer Bestrahlung zunächst zu, um dann bei ihrer Fortsetzung und damit erhöhter Vernetzung wieder abzunehmen. Die vernetzten Polyäthylene sind oberhalb des Schmelzpunktes ihrer Kristallite formbeständig und kautschukelastisch, die Festigkeit oberhalb des Schmelzpunktes ist der Strahlungsdosis proportional. Für sehr große Mengen von mehr als $200 \cdot 10^6$ Röntgen werden die Eigenschaften des Endproduktes unabhängig vom anfänglichen Molekulargewicht. Die Zahl der Vernetzungsstellen läßt sich aus der Zugfestigkeit mit Hilfe einer Formel berechnen. Andererseits ist die Wirksamkeit der Strahlung durch die Anzahl entstehender Vernetzungsstellen gegeben. Die so berechneten Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt, und ferner veranschaulichen 12 Diagramme die oben angeführten Zusammenhänge.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Roberts, R., F. W. Billmeyer-Wilmington, **Densities of Polyethylene Solutions** (Dichte von Polyäthylenlösungen). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4238, 1954). (1 S.)

Zur Bestimmung der Dichte von amorphem Polyäthylen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes werden beispielsweise Xylollösungen verschiedener Konzentration bei 90° C hergestellt und auf die lösungsmittelfreie Substanz extrapoliert. Es ergibt sich so ein Wert von 0,8172 gegenüber 0,8153, der aus den Werten der Schmelze extrapoliert ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Streeter, D. J. und R. J. Boyer-Midland, Michigan, **Die Viskosität extrem verdünnter Polystyrollösungen.** (J. Polymer Sci. **14,** 5, 1954).

Ältere Versuche der Verfasser zeigten, daß für Polystyrol η_{sp}/c im Konzentrationsbereich von 1 g/100 ml — 0,1 g/100 ml eine lineare Funktion der Konzentration ist, daß jedoch unterhalb 1 g/100 ml η_{sp}/c mit sinkender Konzentration ansteigt. Um das Verhalten von η_{sp}/c bei kleineren Konzentrationen als 0,1 g/100 ml genauer zu studieren, wurde ein modifiziertes Ostwald-Viskosimeter entwickelt, das bei 25,000° C (± 0,0005° C) eine Durchlaufzeit von 3893 sec (± 0,1 sec) für reines Toluol besitzt. Das Viskosimeter wird detailliert beschrieben. Es werden zwei Meßreihen an verdünnter Polystyrollösung in Toluol mitgeteilt. Die Konzentrationen der ersten Meßreihe wurden durch Verdünnen einer Standardlösung hergestellt, die der zweiten durch Konzentrierung einer Standardlösung, indem das Lösungsmittel abdestilliert wurde. In jedem Falle ergibt sich, daß η_{sp}/c unterhalb 0,01 g/100 ml mit fallender Konzentration steigt, und nach Überschreiten eines Maximums bei etwa 0,001 g/100 ml steil abfällt. Kontrollmessungen zeigten eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Meßdaten. Die Verfasser nehmen an, daß der Anstieg von η_{sp}/c mit sinkender Konzentration dadurch zustande kommt, daß erst bei den hier untersuchten niedrigen Konzentrationen erstens die einzelnen Makromoleküle nicht mehr miteinander verflochten sind und zweitens, daß sich die Windungen der einzelnen Makromoleküle zunehmend entschlaufen. Entsprechend dieser Annahme muß η_{sp}/c zeitabhängig sein. Diese Erwartung konnten die Verfasser durch weitere Versuche, die mitgeteilt werden, belegen. Nach der Herstellung der Verdünnungen erreicht η_{sp}/c z. B. bei Toluol als Lösungsmittel erst nach mindestens 8-stündigem Rühren seinen Endwert. Nichtbeachtung dieser Zeiteffekte, ungenügendes Rühren nach der Herstellung der Verdünnung, erklärt nach Ansicht der Verfasser die Tatsache, daß sowohl Weißberg, Simha und Rothman, (J. Res. Nat. Bur. Stand. 47, 298 (1951)) als auch Cutler und Kimball (J. Polymer. Sci. **7,** 445, 1951) den Anstieg von η_{sp}/c mit sinkender Konzentration übersahen.

O. Broens (Marburg)

Layton, L. B. und U. P. Strauss-New Brunswick, N. Y., **A Comparison of the Solubilization of Several Paraffin Hydrocarbons by a Polysoap** (Vergleich der Solubilisierbarkeit einiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch eine Polyseife). (J. Coll. Sci. **9,** 149, 1954). (7½ S.)

Eine 2%ige Lösung der Polyseife (entstanden durch Quaternisation von Poly-2-vinyl-pyridin mit Polymerisationsgrad 1000 und 29,7%, durch Dodecylbromid und Bromwasserstoffsäure quaternisiertem Stickstoff) wurde hergestellt. Diese war in der Lage, bei 25° normale Alkane zu solubilisieren in Mengen, die linear mit dem reziproken Molvolumen des Alkans anstiegen. Als Kohlenwasserstoffe wurden verwendet: Hexan, Octan, Decan, Dodecan, Tetradecan und Hexadecan. Die Löslichkeit des letzteren betrug 40% derjenigen des Hexans. Iso-Octan wurde praktisch im gleichen Maße solubilisiert wie normales Octan. Die Solubilisation setzte bei 45° zwar schneller ein, aber nicht in größerem Umfange. Die Viskosität der Polyseifenlösung war bei höherer Temperatur nur wenige Prozent niedriger, sowohl bei Gegenwart, wie auch bei Fehlen von solubilisiertem Kohlenwasserstoff.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flory, P. J. und T. G. Fox jr., **Auswertung von Viskositätszahl-Daten.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1904, 1951). (4½ S.)

Es wird eine verbesserte Ableitung angegeben für die Beziehung zwischen der Konfiguration eines polymeren Moleküls in Lösung und der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten und den Lösungsmittel-Molekülen. Der Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molekularkonfiguration wird im Lichte der neueren Theorie diskutiert, und es werden Auswertverfahren für Viskositätszahl-Daten angegeben.

H. Leugering (Mannheim)

Fox, T. G. und P. J. Flory, **Beziehung zwischen Viskositätszahl und Temperatur für Polyisobutylen in verschiedenen Lösungsmitteln.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1909, 1951). (6 S.)

Die Viskositätszahlen von Polyisobutylen-Fraktionen [$M = 1{,}80 \cdot 10^5$ bis $1{,}88 \cdot 10^6$) wurden über ein größeres Temperaturintervall in verschiedenen reinen Lösungsmitteln sowie in Lösungsmittelgemischen gemessen. Die Ergebnisse wurden in Erweiterung der gebräuchlichen Extrapolation auf $c = 0$ auch auf den Strömungsgradienten null extrapoliert. Die Meßresultate ermöglichen eine scharfe Prüfung der kürzlich aufgestellten Theorie über den Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Polymer-Kettenstruktur sowie den die Wechselwirkung

zwischen Lösungsmittel und Polymer-Molekül beschreibenden thermodynamischen Parameter. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist innerhalb der Meßgenauigkeit quantitativ.

H. Leugering (Mannheim)

Maron, S. H. und B. P. Madow-Cleveland, Ohio, **Rheologie von synthetischem Latex. IV. Einfluß der Polydispersität auf das Fließverhalten.** (J. Coll. Sci. **8**, 300, 1953). (8½ S.)

Es wurde der Einfluß der Polydispersität auf das Fließverhalten von sythetischen Latex-Präparaten am Beispiel von Mischungen von Type III und Type V GR-S Kautschuk-Latex in allen Mischungsverhältnissen bis zu einem Kautschukgehalt von 55% untersucht. Die beiden Präparate unterscheiden sich in ihrer Partikelgröße.

Die Mischungen zeigen bis zu einem Volumenbruch $\varphi = 0{,}25$ Newtonsches Fließverhalten, oberhalb davon nicht-Newtonsches Fließen. Bis zu $\varphi = 0{,}47$ wird für alle Schubspannungen eine einzige experimentelle Fließkurve gefunden; oberhalb dieses Wertes tritt ein Einfluß der Schubspannung auf. Die Konstanten der gefundenen Gleichungen hängen von der Gesamtkonzentration und dem Mischungsverhältnis der beiden Latex-Sorten ab. Beim Punkt dichtester Packung der Latexteilchen bilden die größeren eine rhomboedrische Anordnung, während die kleineren in die Zwischenräume eingelagert sind. Polydisperse Systeme sollten demnach noch bei höheren Konzentrationen fließen als monodisperse.

H. Leugering (Mannheim)

Sawyer, W. M. und J. D. Ferry-Wisconsin, **Mechanische Eigenschaften von Substanzen mit hohem Molekulargewicht. VII.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5030, 1950). (4½ S.)

In Lösungen von unfraktioniertem Polyvinylacetat (M = 140000) in verschiedenen Lösungsmitteln wird die Ausbreitung transversaler Wellen als Funktion der Temperatur, der Konzentration sowie der Frequenz untersucht.

Die sogenannte wave rigidity $\tilde{G}$ nimmt mit steigender Frequenz und Konzentration zu; mit steigender Temperatur nimmt sie ab.

In jedem Lösungsmittel ergibt die Auftragung: $\tilde{G} \cdot T_0/Tc$ gegen $\omega \cdot \eta\, T_0/Tc$ (ω = Kreisfrequenz, η = stationäre Viskosität, c = Konzentration in g/ccm , T = abs. Temp., $T_0 = 298°$ K) eine einzige Dispersionskurve. In den einzelnen Lösungsmitteln liegen die Dispersionskurven nahe zusammen und ähneln in der Form sehr denjenigen, die früher für Polystyrol und Polyisobutylen erhalten wurden. Für $c = 0{,}25$ konvergieren die Dispersionskurven für hohe Frequenzen. Bei abnehmender Frequenz fällt die rigidity um so stärker, je geringer das Molgewicht.

H. Leugering (Mannheim)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Pack, A.-Sulbach-Rosenberg, **Zur Gütebeurteilung von Kernbindern auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen.** (Gießerei **41**, 33, 1954). (5½ S.)

An Mischungen, Grün- und Trockenkernen wurden mit sieben auf öl- und fettfreier Basis hergestellten Bindern und verschiedenen Kernsanden Laboratoriumsuntersuchungen durchgeführt. Die Prüfung der Mischungen erstreckte sich auf Mischzeit und Mischbarkeit, Austrocknungseignung, Klebneigung und Formfülleigenschaft. Die Prüfung der Grünkerne wurde auf Grünstandfestigkeit und Überhängfestigkeit sowie auf Trockendauer, Trockentemperatur und Formsicherheit beim Backen ausgedehnt. Die Trockenkerne wurden auf Festigkeit, Abriebverhalten, Gasdurchlässigkeit, Gasabgabe, Zerfallsneigung und Feuchtigkeitsaufnahme untersucht.

Drei Binder hatten Stärke, zwei Dextrin, zwei Holzteer oder Steinkohlenpech als Grundlage.

Die ausgeführten Laboratoriumsprüfverfahren erwiesen sich durchweg als brauchbar, ergaben reproduzierbare Werte und ließen eine Bewertung zu, die eine Übereinstimmung mit dem Verhalten im praktischen Betrieb zeigt.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau, **Korrosionsschutz durch aufgespritzte Metallüberzüge.** (Werkstoff u. Korr. **4**, 156, 1953). (16 S.)

Behandelt werden die Ursachen von Mißerfolgen, hauptsächlich infolge unterschiedlicher Dichte und Feuchtigkeit der Überzüge und als Wirkung von Haftgrundeinflüssen. Für die Vermeidung von Mißerfolgen werden Hinweise gegeben. Eine praktische Nutzanwendung des Metallspritzverfahrens im Dienste des Korrosionsschutzes liegt in der Bewährung als Rostschutzverfahren und als Schutz gegen starken Angriff.

83 Quellenangaben.

F. Peters (Hagen)

Gerhardt, O., **Vom Rostschutz.** (Werkstoffe u. Korrosion **3**, 294, 1952). (1¾ S.)

Ergänzung der vorhergehenden Mitteilung (Werkstoffe u. Korrosion **2**, 444, 1951) über Aluminium als Rostschutzpigment und über das als „Subox" seit drei Jahrzehnten bekannte Bleipigment bzw. die daraus erzeugten Anstrichmittel und kritische Betrachtungen über die Grundlagen des Rostschutzes.

F. Peters (Hagen)

Machu, W.-Kairo, **Vom Rostschutz.** (Werkstoffe u. Korrosion **3**, 296, 1952). (2½ S.)

Stellungnahme zu der vorstehenden Veröffentlichung.

F. Peters (Hagen)

Tödt, F.-Berlin, **Die Lokalelementtätigkeit als Hauptursache der Eisenkorrosion.** (Werkstoffe u. Korrosion **3**, 299, 1952). (½ S.)

Eie Bemerkung zu der Veröffentlichung von O. Gerhardt: Vom Rostschutz (s. o.).

F. Peters (Hagen)

Hebberling, H.-Obing/Chiemgau, **Die Bleiseifen und ihre Bedeutung im Rostschutz.** (Werkstoffe u. Korr. **3**, 299, 1952). (1¾ S.)

Bleiseifen bilden sich aus basischen Bleipigmenten und fettsäurehaltigen Bindemitteln beim Lagern oder im Farbfilm. Unter den verschiedenen Bleiseifen-Typen nehmen die hochbasischen eine Vorzugsstellung ein, weil sie den Film wasserunlöslich und damit quellungsbeständig machen. Anstriche von bester Schutzwirkung und hoher Lebensdauer werden durch Anwendung der schwerspathaltigen „Bleimennige V 40" und der neu eingeführten Phthalatharz-Bindemittel erhalten.

F. Peters (Hagen)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Pethica, B. A.-Med. School, Birmingham, **The Adsorption of Surface Active Electrolytes at the Air/Water Interface** (Die Adsorption oberflächenaktiver Elektrolyte an der Grenzfläche Luft/Wasser). (Trans. Far. Soc. **50,** 413, 1954). (8½ S.)

Es wird gezeigt, daß die Adsorption von oberflächenaktiven Elektrolyten an der Grenzfläche Luft/Wasser nicht aus den Daten der Oberflächenspannung unter Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsisotherme berechnet werden kann, ausgenommen dann, wenn in der Seifenlösung ein Überschuß an neutralem Elektrolyt vorliegt. Bestimmte, nicht-thermodynamische Voraussetzungen können zur Bestimmung der Adsorption in einfachen wäßrigen ionischen Seifenlösungen verwendet werden, wenn dort kein Neutralsalzüberschuß vorliegt. Bei Gegenwart von überschüssigem Elektrolyt gilt die einfache Form $d\pi = kT\,\Gamma d\,\log/c$ für binäre Elektrolytseifen. Aus der elektrostatischen Theorie wurden Näherungen für die Zustandsgleichung abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bisset, D. C. und J. Iball-Carn. Lab. Phys. University Coll., Dundee, Scotl., **The Existence of Two Phases in Built-up Multilayers of Strontium Soaps** (Die Existenz zweier Phasen in aufgebauten Mehrfachschichten von Strontium-Seifen). (Trans. Far. Soc. **50,** 421, 1954). (2 S.)

Röntgenbeugungsmaxima aus durch Übereinanderlagern von unimolekularen Filmen hergestellten Schichten von Strontiumstearat und Strontiumpalmitat zeigen Verdoppelung, was auf die Existenz zweier Phasen hinweist. Die Differenz in den Abständen bei den beiden Phasen entspricht den Unterschieden, wie sie zwischen den großen Abständen von normalen krist. Strontiumseifen gefunden werden, bei denen bekannt ist, daß bei gleicher Temperatur zwei Phasen vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boult, E. H. und H. R. Thirsk-Phys. Chem. Lab., Kings Coll. Univ. Durham, **The Structure of Anodic Films Formed on Mercury in Halide Solutions** (Die Struktur anodischer Filme, die sich auf Quecksilber in Halogenid-Lösung bilden). (Trans. Far. Soc. **50,** 404, 1954). (9 S.)

Oberflächenfilme aus Quecksilberhalogeniden mit einer Dicke von 50 bis 100 Å wurden anodisch gebildet in Lösungen von HCl, HBr, HJ, KCl, KBr und KJ im Konzentrationsintervall von 2 N bis 0,01 N und bei Stromdichten von 2,5 $mA.cm^{-2}$ bis 0,25 $mA.cm^{-2}$. Die abgezogenen Filme wurden im Licht-, wie auch im Elektronenmikroskop untersucht. In letzterem Instrument wurden durch Elektronenbeugung die Orientierungen der Kristallite bestimmt. Die Jodidfilme bestehen in der Hauptsache aus gewöhnlichem Hg_2J_2 mit etwas HgO und HgJ_2. In den Chlorid- und Bromidfilmen finden sich {110} -Ebenen parallel zur Quecksilber-Oberfläche, und die Vermutung scheint berechtigt, daß an den Grenzflächen die Kristalle ineinander übergehen. Unter den präparativen Bedingungen sind in der Regel Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 gitterartig aufgebaut, weisen aber beliebig oder linear angeordnete, unregelmäßig gestaltete Löcher auf.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Faser- und Fadenzustand

Krässig, H. und E. Schrott-Freiburg/Br., **Der Einfluß der Inclusion auf die Reaktivität unvernetzter und vernetzter Zellwolle.** (Makrom. Chem. **13,** 179, 1954). (15 S.)

Ähnlich wie bei nativer Zellulose ist auch bei Hydratzellulose durch Quellung und Inclusion eine Verbesserung der Acetylierbarkeit möglich. Dies gilt sogar für künstlich vernetzte Zellulose (Vernetzungsmittel: Hexamethylendiisocyanat). Die Acetylierungen wurden sowohl mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wie mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure durchgeführt, in beiden Fällen heterogen in Gegenwart von Benzol. Die Vernetzungsgrade wurden durch N-Bestimmung ermittelt, die Inclusionswerte durch Bestimmung der Gewichtszunahme unter den Bedingungen der Quellwertbestimmung sowie durch Elementaranalyse.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P. H., A. Weidinger-Utrecht, **Die Kleinwinkelstreuung der Zellulosefasern.** (Makromol. Chemie **13,** 30, 1954). (9½ S.)

Die Kleinwinkelintensitätskurven wassergequollener Zellulosen zeigen Biegepunkte und Maxima, die auch bei einem Quellungsgrad $q = 6$ in LiOH-Lösungen nicht verschwinden. Hieraus muß geschlossen werden, daß die Submikrostruktur sehr groß ist. Man erhält nach der Kratky-Porodschen Auswertungsmethode als mittlere Periode des Lamellenabstandes 30—40 Å für lufttrockene, von 50—75 Å für wassergequollene Fasern. Für gequollene Ramie sogar 110 Å. Durch eine milde Säurebehandlung wird die Regelmäßigkeit der Überstruktur erhöht, und man erhält dadurch sehr ausgeprägte Kleinwinkelmaxima. Daraus ist zu folgern, daß die kristallinen Bereiche in der Faser scharf begrenzt und von einheitlicher Größe sein müssen. Der Übergang kristallin-amorph ist deshalb als scharf und wohldefiniert und nicht als allmählich verschwommen anzusehen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Platt, M. M., W. G. Klein u. W. J. Hamburger-Boston, **Mechanics of Plastic Performance of Textile Materials. Part XI: Factors Affecting the Translation of Certain Mechanical Properties of Cordage Fibers and Yarns into Cordage Strands and Ropes.** (Mechanismus des elastischen Verhaltens von Textilmaterialien. XI. Teil: Faktoren welche die Übertragung gewisser mechanischer Eigenschaften von Cord-Fasern und -Fäden auf Cordgarne und Cord beeinflussen). (Text. Res. J. **24,** 907, 1954). (32½ S.)

Es handelt sich um das bekannte Problem der Berechnung der Festigkeit großer Materialstücke aus den Festigkeiten kleinster Teile, welche in diesem Fall die einzelnen Fasern einer komplizierten Garnkonstruktion sind. Während im allgemeinen Fall das Problem sich allein mit Hilfe der statistischen bzw. Wahrscheinlichkeitsmathematik lösen läßt (vergl. die Arbeiten von Weibuli über dieses Thema. Der Ref.), treten bei den mehrfach gedrehten bzw. gezwirnten Garnen zusätzlich geometrische Probleme auf. Die unter deren Berücksichtigung abgeleiteten Formeln werden an Cord verschiedenen Aufbaus und verschiedener Drehung bestätigt gefunden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Agster, A.-Stuttgart, **Zur Kenntnis des photochemischen Abbaus mattierter und nichtmattierter Zellulosefasern.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1209, 1954) (4 S.)

Der bekannte ungünstige katalytische Einfluß von Eisen- und Kupfersalzen, sowie seine Beseitigung durch Überführung der schädlichen Metalle in unlösliche Niederschläge und in komplexe Bedingung wird besprochen, ferner der Einfluß des p_H-Wertes auf die Abnahme des Polymerisationsgrades bei glänzenden und TiO_2-mattierten Fasern untersucht. Der Verf. tritt für die Benutzung der Biege- und Scheuerfestigkeit als Maß der Lichtbeschädigung ein, wofür er ein neues Meßgerät ankündigt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Höchtlen, A.-Leverkusen, **Synthetische Makromoleküle und ihre Bedeutung für die Textilveredlung.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1263, 1954). (5½ S.)

Es werden abgewandelte lösliche Polyamide als Appretur für Polyamidfasern erwähnt, die die Wasseraufnahme erhöhen soll; ferner die für die Knitterfest- bzw. Quellfestausrüstung benutzten Aminoplaste; Kondensationsharze für Heißpräge-, Pigmentdruck und Färbeverfahren. Silikone werden als stark vernetzte Endprodukte auf der Faser gebildet, wobei eine außerordentlich gute Hydrophobierung erzielt wird. Vernetzte Polyurethane (auf der Faser gebildet) ergeben Wasserfestigkeit, Öl- und Alterungsbeständigkeit. Ihre Klebefähigkeit spielt in der Textilbeflockung eine Rolle. Polymerisate und Mischpolymerisate aus Vinylalkohol und Akrylsäure spielen als Schlichten eine Rolle. Auch für die Herstellung von Faservliesen und bei der Textilbeschichtung (im letzteren Fall in besonderem Maß als Dispersionen) finden Polymerisate Anwendung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Barnard, W. S., A. Palm, P. B. Stam, D. L., Underwood u. R. J. White-Princeton, **The Interaction of Hair Fibers with Alkali Bromide Solutions** (Die Wechselwirkung zwischen Haarfasern und Alkalibromidlösungen). (Text. Res. J. **24,** 863, 1954). (18½ S.)

Die Salzaufnahme wird unter Zuhilfenahme der Markierung mit Hilfe von Radioisotopen (radioaktiven Broms und Natriums) gemessen, die Wasseraufnahme wie die Gleichgewichte sind temperaturabhängig. Die Geschwindigkeit der Salzabsorption ist geringer als die Geschwindigkeit der Diffusion des Salzes in der Lösung. Die Aufnahme der Alkalibromide hängt in erster Linie von der Aktivität des Salzes in der Lösung ab. Die Wasseraufnahme wächst mit dem Salzgehalt des Haares. Das Verhältnis Salz: Wasser ist im Haar größer als in der Lösung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Symposium über das Thema „Synthetic Detergents" (synthetische Reinigungsmittel). (Ind. Eng. Chem. **46,** 1915—1947, 1954).

Flett, L.-New York, **Household and Industrial Use** (Anwendung im Haushalt und in der Industrie). (S. 1915). (2 S.)

Die Verwendung synthetischer Reinigungsmittel in der Industrie beruht, abgesehen von der Textilindustrie, vorwiegend auf neuen Anwendungsmöglichkeiten, die durch die speziellen Eigenschaften der synthetischen Reinigungsmittel ermöglicht wurden, während letztere bei der Anwendung im Haushalt in einen vorher durch die Seife begründeten Markt eingedrungen sind.

Hill, E. F., G. R. Wilson und E. C. Steinle jr.-Detroit, **Production, Properties, and Uses of Fatty Alcohols** (Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von Fettalkoholen). (S. 1917). (5 S.)

Die technisch wichtigen Methoden der Herstellung von Fettalkoholen aus Fettsäuren, nämlich die Reduktion mit Natrium und die Hydrierung, werden miteinander verglichen. Ferner wird festgestellt, daß ungesättigte Fettalkoholsulfate den gesättigten überlegen sind.

Bramston-Cook, H. E. u. W. E. Elwell-New York, **Alkylbenzenes** (Alkylbenzole), (S. 1922). (3 S.)

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Alkylbenzolsulfonate hängen im wesentlichen von der Art der Alkylgruppe ab. Seit einigen Jahren spielen die Polypropylensulfonate eine zunehmende Rolle.

Kircher, J. E., E. L. Miller u. P. E. Geiser-Houston, Tex., **Sulfonation of Detergent Alkylates** (Sulfonierung von Alkylverbindungen für Reinigungsmittel). (S. 1925). (5½ S.)

Angaben zur Technologie der Sulfonierung.

Jelinek, Ch. F. u. R. L. Mayhew-Easton, Pa., **Nonionic Detergents** (Nichtionogene Reinigungsmittel). (S. 1930). (4 S.)

Die am meisten angewendeten nichtionogenen Reinigungsmittel sind die Äthylenoxydaddukte und die Alkanolamidderivate von Fettsäuren. Ihre Anwendung im Haushalt und in der Industrie wird besprochen.

Vaughn, Th. H., H. R. Suter u. M. G. Kramer-Wyandotte, Mick., **Building Synthetic Detergents** (Zusatzstoffe für synthetische Reinigungsmittel). (S. 1934). (3½ S.)

Es werden Angaben über den Einfluß von anorganischen und organischen Waschhilfsmitteln auf physikalische Eigenschaften und das Waschvermögen von Reinigungsmitteln gemacht.

Hafford, B. C., N. J. Carteret, **Molecularly Dehydrated Sodium Phosphates** (Molekular entwässerte Natriumphosphate). (S. 1938). (4 ¼ S.)

Pentanatriumtriphosphat, Tetranatriumpyrophosphat und glasige Natriumphosphate werden in großem Umfang als Zusatz zu Reinigungsmitteln verwendet. Ihre anwendungstechnischen Eigenschaften werden besprochen.

Harris, J. C., M. R. Sullivan u. L. E. Weeks, **Detergent Performance Evaluation** (Bewertung von Reinigungsmitteln). (S. 1942). (5½ S.)

Die Beziehung zwischen der Menge von Graphit als Modellschmutz auf Textilgewebe und der Lichtreflexion wird untersucht. Die Ergebnisse stehen mit der Gleichung von Kubelka-Munk im Einklang.

H. Lange (Düsseldorf)

Kapella, G. E., G. E. Bartels, A. T. Ballun u. J. V. Karabinos Joliet-Illinois, **Tall Oil Studies. V. Detergency Evaluation of Some Nonionic Derivatives** (Untersuchungen über Tallöl. V. Ermittlung des Waschvermögens einiger nichtionogener Derivate). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 392, 1954). (1 S.)

Aus einem Kondensationsprodukt von Tallöl, welches im wesentlichen aus ungesättigten Harz- und Fettsäuren besteht, mit 13 Mol Äthylenoxyd (ÄO) pro Mol Säure als Stammsubstanz wurden verschiedene Derivate hergestellt, und zwar durch Reaktionen a) an der Doppelbindung, b) an der Hydroxylgruppe am Ende der ÄO-Kette. Zu a) gehören Chlorierung, Bromierung, Darstellung der Hydocy-Formozy- und der Hydroxy-Acetoxy-Verbindung sowie Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, zu b) die Darstellung des Phenyl- und Naphthylurethans, des Benzoates und des 3,5-Dinitrobenzoates, ferner weitere Anlagerung von ÄO bis auf 33, 43 und 57 Mol ÄO auf 1 Mol Säure. Eine energische Chlorierung führte wahrscheinlich zu einer Reaktion nicht nur an der Doppelbindung, sondern auch an der hydrophilen Gruppe, ebenso eine Sulfonierung.

Für Versuche über das Wasch- und Schmutztragevermögen wurden die Produkte zusammen mit Natriumpyrophosphat, -tripolyphosphat und Carboxymethylzellulose verwendet. Im allgemeinen erwiesen sich die Derivate als waschtechnisch ungünstiger als die Stammsubstanz. Nur das an der Doppelbindung chlorierte Produkt und das 3,5-Dinitrobenzoat waren dem Stammprodukt leicht überlegen. Die Einführung anionischer Gruppen in das nichtionogene Stammprodukt vermindert die Wirksamkeit, vor allem aber die gleichzeitige Substitution an der hydrophilen und der hydrophoben Gruppe. Die Verlängerung der ÄO-Kette verminderte etwas die Waschwirkung, nicht hingegen das Schmutztragevermögen.

H. Lange (Düsseldorf)

Ekwall, P.-Abo, Finnl., **Concentration Limits in Association Colloid Solutions** (Konzentrationsgrenzen in Lösungen von Assoziationskolloiden). (J. Coll. Sci., Suppl. **1,** 66, 1954). (15 S.)

Durch eine Übersicht über die Daten für die Änderung der verschiedenen Eigenschaften wäßriger Lösungen von Kolloid-Elektrolyten wird gezeigt, daß 5 Grenzkonzentrationen existieren. Diese Zusammenstellung enthält Daten über Na-Cholat, Na-Deoxycholat, Na-Caprat, Na-Laurat, Na-Oleat- und Na-Tetradecylsulfat-Lösungen. 54 Literaturhinweise. (S. a. Kolloid-Z. **136,** 37—45, 1954).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drijvers, L.-Kortrijk/Belgien, **Anwendung einer Integrationsfärbemethode bei hoher Temperatur.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1355, 1954). (3¾ S.)

Die neue vom Verfasser empfohlene und zum Patent angemeldete Färbemethode beruht auf der Erkenntnis, daß die Diffusion in der Faser in vielen Fällen für die Anfärbegeschwindigkeit entscheidend ist. Um sie zu erhöhen, benutzt man Bedingungen, die geeignet sind, das Partikelgewicht des Farbstoffes möglichst niedrig zu halten und den monomolekularen Zustand der Farbstoffe zu begünstigen, nämlich hohe Temperatur, niedrige Farbstoffkonzentration, evtl. unter Zuhilfenahme von Egalisiermitteln mit Affinität zur Faser, die bei hohen Temperaturen mit den Farbstoffen ein labiles Aggregat bilden und den Farbstoff in monomolekularer Form auf der Faser absetzen. Durch die Anwendung hoher Temperaturen wird auch der unerwünschte aggregierende Einfluß gelöster Salze herabgesetzt. Die Aufrechterhaltung niedriger Farbstoffkonzentration wird durch allmähliche Farbstoffzugabe erreicht, welche mit der Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Faser Schritt halten muß. Damit dabei keine übermäßige Reduktion der Küpe eintritt, wird der Farbstoff in solchen Fällen als Pigment zugesetzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hess, K.-Hannover, **Über Langperioden-Interferenzen bei synthetischen Fasern und über ein neues Fasermodell.** (J. Colloid Science, **1954,** Suppl. 135). (11 S.)

Auf Grund von Röntgen-Weitwinkel- und Kleinwinkeldiagrammen insbesondere von Nylon- und Perlonfasern ergibt sich, daß die Langperiode, die bei Nylon etwa 90 Å beträgt, unabhängig vom Molekulargewicht ist, aber mit der Temperatur erheblich zunimmt, was einem Temperungseffekt bzw. einer Vergrößerung der Kristallite durch Breitenzunahme entspricht. Der entgegengesetzte Effekt tritt bei Verstreckung ein. Aus der Änderung der Lage der meridialen Interferenzen wird weiterhin auf eine Zunahme der Länge der Kristallite durch Tempern und eine Abnahme durch Verstreckung geschlossen. Die unerwartete Schärfe der Reflexe wird durch die Annahme eines unstetigen Übergangs vom gitterungeordneten in den gittergeordneten Zustand gedeutet. Das Verhalten der Kleinwinkelreflexe nach dem Walzen der Faserpräparate bestätigt die Anschauungen des Verfassers.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fong, W. und W. H. Ward-Albany, Calif., **Physical Chemical Studies Related to the Role of Whiteness-Retention Additives in Detergent Action** (Physikalisch-Chemische Untersuchungen über die Rolle von schmutztragenden Zusätzen bei der Waschwirkung). (Text. Res. J. **24,** 881, 1954). (8½ S.)

Messungen der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Ruß und von feingemahlener Baumwolle in wäßrigen Lösungen, die Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Natriumcarboxymethylcellulose (CMC) oder Gliadin neben einem bei allen Versuchen gleichen Gehalt an einem Natriumalkylarylsulfonat, Natriumkarbonat und Pentanatriumtriphosphat enthielten, ergaben, daß die ionogene CMC und in geringerem Maße auch Gliadin die negative Oberflächenladung von Baumwolle vergrößern, die nichtionogenen Stoffe PVA und PVP dagegen nicht. Die negative Ladung von Ruß wurde durch keinen dieser Stoffe geändert. Messungen mit der Ultrazentrifuge zeigen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit von Ruß durch die nichtionogenen Stoffe nicht beeinflußt wird, aber durch Gliadin und noch mehr durch CMC vermindert wird. PVP wird an Ruß stark adsorbiert, an Baumwolle dagegen nicht, im Gegensatz zu CMC, die an Baumwolle stark adsorbiert wird. Außerdem wird eine Komplexbildung zwischen PVA bzw. PVP und dem Alkylarylsulfonat festgestellt.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß das Schmutztragevermögen der ionogenen Zusätze eine andere Ursache hat als das der nichtionogenen. Die ionogenen Stoffe sind an der Oberfläche der Baumwolle wirksam, wahrscheinlich durch Erhöhung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Textilmaterial und Schmutz. Die nichtionogenen Stoffe üben

ihre Wirkung an der Oberfläche des Schmutzes aus, vermutlich durch Verminderung der van der Waalsschen Anziehung zwischen Textilmaterial und Schmutz.

H. Lange (Düsseldorf)

Diehl, F. L. und J. B. Crowe-Cincinnati, **Detergency Measurement Using Artificially-Soiled Cloths** (Messung des Waschvermögens unter Verwendung künstlich angeschmutzter Textilgewebe). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 404, 1954). (4½ S.)

Von einer brauchbaren Testanschmutzung wird gefordert, daß die an ihr zu beobachtende Waschwirkung verschiedener Waschmittel die gleiche Reihenfolge ergibt wie beim praktischen Waschen, daß sie hinreichend reproduzierbare Resultate ergibt und daß sie genügend empfindlich ist, um auch kleine Unterschiede in der Waschwirkung noch erfassen zu können. Vier künstliche Anschmutzungen werden nach diesen Gesichtspunkten miteinander verglichen.

H. Lange (Düsseldorf)

Karabinos, J. V., G. E. Bartels und G. E. Kapella-Joliet/Illinois, **Comparative Detergency of Several Built Polyethenoxy Aliphatic Ethers** (Vergleich der Waschwirkung einiger mit Waschhilfsmitteln versetzter aliphatischer Polyäthylenoxydäther). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 419, 1954). (2 S.)

Mit Addukten von Äthylenoxyd (ÄO) an Fettalkohole von C_{10} bis C_{18} wurden Waschversuche unter Zusatz von Soda, Natriumphosphaten und Carboxymethylzellulose ausgeführt. Die früher an ÄO-Addukten von Fettsäuren und von Sitosterin aufgefundene Regel, daß das Optimum der Waschwirkung bei den Produkten liegt, bei denen die Zahl der ÄO-Gruppen pro Molekül zwei Drittel der Zahl der C-Atome im hydrophoben Teil beträgt, bestätigte sich auch bei den Fettalkohol-ÄO-Addukten, wobei die Art des Fettalkohols eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Produkt aus einem technischen Fettalkohol zeigte eine etwas bessere Wirkung als die aus reinen Alkoholen hergestellten, was wahrscheinlich auf einen gewissen Gehalt an ungesättigten Alkoholen zurückzuführen ist.

H. Lange (Düsseldorf)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Kupka, E.-Graz, **Zur Frage kombinierter Bulbocapninversuche an einzelnen Zellen.** (Naturwiss. **41,** 555, 1954).

Die Hemmung der Colchicinwirkung auf Mitosen bei kombinierter Darbietung dürfte nach diesen Versuchen nicht durch Katatonie durch Bulbocapnin, sondern durch Permeabilitätswirkung zu erklären sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gössner, W.-Tübingen, **Die Perchlorsäure und ihre Anwendung zum histochemischen Nucleinsäurenachweis.** (Z. wiss. Mikrosk. **61,** 377, 1954). (9¼ S.)

Nach Prüfung des Einflusses verschiedener Extraktions- und Fixierungsbedingungen, verschiedener basischer und saurer Farbstoffe und der Wirkung auf Ribonucleinsäure verschiedener Gewebe geht die Untersuchung des Einflusses des Agens auf histochemische Reaktionen zahlreicher Stoffe, auch auf das Schilddrüsenkolloid, Amyloide, Mucin, Lipofiscin usw., und den Polymerisationsgrad mehrerer Substanzen ein und erweist die Perchlorsäure als geeignet und gegenüber enzymatischem Abbau der Ribonucleinsäure als weit einfacher; der geringe depolymerisierende Effekt auf Desoxyribonucleinsäure ist nicht störend.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hultin, T., K. Gustafsson und G. Wessel-Stockholm, **Einverleibung beladener Metabolite in mit Influenzavirus infizierter Chorionallantoismembranen.** (Expt. Cell Res. **7,** 345, 1954). (6 S.)

Vermehrte Isotopenaufnahme als N^{15}-glycin, N^{15}-alanin, C^{14}-glycin und p^{32}-phosphat hängt hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, von erhöhter Permeabilität der Membran ab. Es wird vermutet, daß überhaupt mukose Stoffe, welche vom Virus ebenso wie durch Hyaluronidase angegriffen werden, durch ihren Einfluß auf die zwischenzelluläre Permeabilitätsschranke wirksam werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jirgensons, B.-Houston (Texas), **Charakterisierung von Proteinen mit Hilfe der Flockung.** (Makromolekulare Chemie **10,** 78, 1953). (10½ S.)

Proteine können durch ihre Flockung mit steigenden Mengen Propanol charakterisiert werden. Lysozym, Rinder- und Humanserumalbumin zeigen bei zunehmender Propanolkonzentration einfache Trübungskurven mit steigenden Trübungswerten. Rinder- und Humanserum-Gamma-Globulin weisen dagegen ein Maximum und die Bence-Jones-Proteine ein bis zwei Maxima auf. Diese Methode ist zum Nachweis der Bence-Jones-Proteine im Harn gut geeignet. Die einzelnen Flockungskurven sind von der Eiweißkonzentration, dem p_H-Wert und der Temperatur abhängig.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Lissitzky, S. und R. Michel-Paris, **Mit Radioisotopen markierte organische Substanzen.** (Bull. Soc. chim. de France **1952,** 891). (13 S.)

Die Papierchromatographie organischer Substanzen, welche mit radioaktiven Isotopen markiert sind, erlauben eine qualitative und quantitative Mikroanalyse von bisher unbekannter Genauigkeit. Das Prinzip der Radiochromatographie beruht darauf, daß das Papierchromatogramm der Lösung, welche die markierten Komponenten enthält, mit dem Geigerzählrohr ausgemessen oder durch Autoradiographie mit Hilfe der photographischen Platte ausgewertet und dann dem Papierchromatogramm einer Referenzlösung gegenübergestellt wird, in welcher die gleichen Substanzen nicht markiert enthalten sind und die einzelnen Komponenten mit den klassischen Methoden, z. B. der Behandlung mit einem Farbstoff, der Fluoreszenz oder Ultraviolettabsorption, sichtbar gemacht wurden. Am besten geeignet sind die α-Strahler, es gibt jedoch kaum ein Element von biologischer Bedeutung, welches α-Strahlen aussendet. Die Untersuchungsmischung wird vor der Chromatographie markiert. Die nachträgliche Behandlung hat wenig Bedeutung erlangt. Die Bestrahlung der Papierchromatogramme mit Neutronen wurde mit Erfolg angewandt, so z. B. um die Bromanalogen des DDT nach chromatographischer Trennung zu charakterisieren, und zwar mit Hilfe der Reaktion $^{81}Br(n,\gamma)^{82}Br$, oder um ein Gemisch der α-, β-, γ- und δ-Isomeren der Hexachlorcyclohexane

zu analysieren, indem man sich die Reaktion ^{35}Cl (n,p)^{35}S zunutze machte. Obwohl das Kohlenstoffisotop ^{14}C eine β-Strahlung von nur geringer Intensität aufweist, hat seine Verwendung in der Biochemie, besonders bei der Untersuchung des Kohlenhydratstoffwechsel, schon sehr wichtige Ergebnisse erbracht. Mit Radiojod wurden neue jodhaltige Aminosäuren aus markiertem Thyreoglobulin der Schilddrüse identifiziert. Nachdem lange Zeit nur das Thyroxin und das Dijodtyrosin bekannt waren, wurde 1950 mittels Radiochromatographie in der Schilddrüse von Ratten, welche ^{131}JNa injiziert erhalten hatten, das Monojodtyrosin und einige Zeit später das Monojodhistidin sowie das Dijodthyronin und das Trijodthyronin gefunden. Neben dem Radiojod ^{131}J mit seiner Halbwertzeit von acht Tagen haben die anderen Jodisotopen ^{128}J und ^{130}J mit nur kurzer Lebensdauer keine Bedeutung erlangt. Biologische Synthesen von Kohlenhydrat-Phosphor-Verbindungen wurden mit ^{32}P und von den schwefelhaltigen Aminosäuren Methionin und Cystin mit ^{35}S verfolgt. Eine automatische Registriereinrichtung erleichtert sehr wesentlich die Auswertung der Radiochromatogramme.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Gordin Kaplan, J., D. H. Andrews und M. J. Fraser-Halifax, **Ultraviolet Irradiation of Dilute Solutions of Ovalbumin** (UV-Bestrahlung von verdünnten Ovalbumin-Lösungen). (J. Coll. Sci. **9**, 203, 1954). (12 S.)

Von den Autoren durchgeführte Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß UV-Bestrahlung (hauptsächlich bei 254 mμ) bei 0.01 %igen Lösungen von Ovalbumin zwei voneinander trennbare und grundsätzlich verschiedene Prozesse auslöst: (1) eine Strukturänderung des Moleküls, die weder ein Brechen von Peptidbindungen hervorruft, noch die Fähigkeit zur Bildung von monomolekularen Filmen vermindert, wenn Ausbreitung aus einem nicht-isoelektrischen Lösungsmittel erfolgt. Dieser Prozeß entspricht dem, wie er von anderen Autoren als Denaturierung bezeichnet wird; (2) eine Aufspaltung des Moleküls in kleinere Bruchstücke, wobei die Fähigkeit zur Filmbildung verlorengeht und die Zahl der basenbindenden Gruppen zunimmt. Hier liegt offensichtlich Proteolyse vor. Parallel mit Prozeß (1) läuft die Abnahme der Fähigkeit zur Faserbildung der Filme bei Zerstörung, sowie ein Anstieg im spezifischen Platzbedarf der UV-behandelten Proteinfilme. Ozon ruft lediglich strukturelle Änderungen hervor, aber keine Proteolyse.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrlich, G. und G. B. B. M. Sutherland-Ann Arbor, Michigan, **Infrared Studies on Solutions of Polymeric Electrolytes. II. Proteins** (Ultrarotuntersuchungen von Lösungen polymerer Elektrolyte. II. Proteine). (J. Amer. chem. Soc. 76, 5268, 1954). (4½ S.)

Der Nachweis der Carboxylgruppen in Proteinen bei deren isoionischem Punkt wurde mit der Ultrarotmethode geführt. N-Methylsuccinamidsäure wird als Modellsubstanz herangezogen, da sie eine Peptidbindung und gleichzeitig eine freie Carboxylgruppe enthält, ferner werden Rinderplasmaalbumin und β-Lactoglobulin für die Untersuchung verwendet. Das Absorptionsband der Carboxylgruppe liegt bei 6,40 μ, nahe bei dem Peptidband von 6,45 μ. Diese beiden Banden überlagern sich und können zu falschen Schlußfolgerungen über die Proteinstruktur Anlaß geben. Außerdem besitzt Wasser ein ausgedehntes, intensives Band von 5,5 bis 8,0 μ. Wird das Protein in Deuteriumoxyd gelöst, so wird das Peptidband nach 6,8 μ verschoben, und das Carboxylband kommt zum Vorschein. Es wird vermutet, daß mit dieser Methode noch andere Gruppen in Proteinen nachgewiesen werden können.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Warburg, O. und Krippahl, G.-Berlin-Dahlem, **Über Photosynthese-Fermente** (Angew. Chem. **66**, 493, 1954). (4 S.)

Die Photosynthese ist wie die Atmung und die Gärung ein Fermentproblem. Bei der Atmung wird Glucosephosphat durch Nicotinsäureamid zu Gluconsäurephosphat oxydiert und weiter unter Abspaltung von Kohlensäure zu Pentosephosphat, und zwar zu dem Phosphat der Ribulose, einer Ketopentose, die bisher in der Natur nur selten gefunden worden ist. Das Pentosephosphat wird durch ein spaltendes Ferment in kleinere Bruchstücke aufgeteilt, die dann wieder zu Glucosephosphat kondensiert werden. Bei dieser Rekombination tritt als Zwischenprodukt ein weiterer seltener Zucker auf, das Phosphat der Sedoheptulose, einer Ketose der 7-Kohlenstoffreihe. Diese beiden Zucker wurden als radioaktive Kohlenstoffverbindungen gefunden, wenn man die Grünalge Chlorella in Gegenwart von radioaktiver Kohlensäure belichtet. Wenn man Pentosephosphat und Dihydronicotinsäureamid zusammen gibt, so verläuft die oben angeführte Fermentreaktion von rechts nach links, und es entsteht Glucosephosphat. Die Reduktion der Kohlensäure erscheint also bei der Photosynthese als die „Umkehr der Atmung". Die Wasserstoff-übertragenden Fermente mit der Wirkungsgruppe Nicotinsäureamid sind in der einen Richtung Atmungsfermente, in der anderen Richtung Photosynthese-Fermente. Durch die photosynthetische Wirksamkeit des Lichtes wird bei der Belichtung der Zelle durch ein absorbiertes Lichtquantum ein Molekül Sauerstoff entwickelt und ein Molekül Kohlensäure reduziert. Verdunkelt man wieder, so setzt ein Verbrennungsprozeß ein, während dessen sich die Zelle erholt. In einer zweiten Hellminute geschieht dann alles wie in der ersten; der Sauerstoff wird mit der Quantenausbeute 1 entwickelt, und die Kohlensäure wird mit der Quantenausbeute 1 absorbiert. α, α'-Phenanthrolin hemmt die Lichtreaktion, Blausäure die Erholungsreaktion. Blaugrünes Licht ist photochemisch am wirksamsten, es erzeugt aus einem Proferment unter Vermittlung eines Schwermetalls ein Ferment der Photosynthese, das sich in monochromatischem Rot zu Proferment zurückbildet. Nach dem Wirkungsspektrum kommen von Bestandteilen grüner Zellen als Profermente nur die Carotinoide und die Flavine in Betracht. Das Ausbleichen des Seh-Carotinoids und seine Rückbildung im Dunklen erinnert sehr an die Erscheinungen der Photosynthese, dagegen ist keine Reaktion bekannt, in der an Protein gebundene Flavine unter physiologischen p_H-Bedingungen durch Licht reversibel umgelagert werden. Insgesamt sind bisher Anzeichen für die folgenden Wirkungsgruppen einer Fermentkette der Photosynthese gefunden worden: Nicotinsäureamid als Wirkungsgruppe der reduktiven Carboxylierung; Carotinoid als Wirkungsgruppe der Wasserstoff-Übertragung (zum Nicotinsäureamid); Schwermetall als Wirkungsgruppe der Oxygenase der Rückreaktion des Sauerstoffs; Schwermetall als Wirkungsgruppe einer Carotinoid-Photomutase; und vielleicht aber noch in Konkurrenz mit dem Magnesium des Chlorophylls, Eisen als Träger des in der Lichtreaktion entwickelten Sauerstoffes.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

c) Pharmazeutische und kosmetische Präparate

Bergstermann, H.-München, **Untersuchungen über die eiweißgebundenen Kohlenhydrate und ihre Beziehungen zu den Serumeiweißreaktionen.** (Ärztl. Forschg. **8,** I/377, 1954). (11½ S.)

Bei zahlreichen Erkrankungen, die mit Gewebedestruktion einhergehen, z. B. schweren entzündlichen Prozessen, Tumoren usw., sind die eiweißgebundenen Kohlenhydrate vermehrt. Es handelt sich um Mucopolysaccharide, bestehend aus Hexosamin, Galaktose und Mannose. Sie erhöhen die Thermostabilität der Serumeiweißkörper und verursachen die Linksverschiebung im Weltmannschen Koagulationsband. Ein Teil der besonders kohlenhydratreichen Glykoproteide zeichnet sich durch einen sauren isoelektrischen Punkt, durch niederes Molekulargewicht und ein entsprechend großes Permeationsvermögen aus. Je schwerer die Gewebszerstörungen sind und je deletärer der Krankheitsverlauf ist, um so höher ist der Gehalt der Serumeiweißkörper an eiweißgebundenen Kohlenhydraten.

Als Glykoproteide werden Eiweißkörper mit einem Kohlenhydratanteil von über 5 % bezeichnet. Als Untergruppe werden von den Glykoproteiden die Mucoide oder Mucoproteide abgetrennt. Es handelt sich um Eiweißkörper mit einem besonders hohen Kohlenhydratanteil und einem Hexosamingehalt von mehr als 4 %. Die Glykoproteide werden unterteilt in Acidoglykoproteide und Neutroglykoproteide. Acidoglykoproteide enthalten Polysaccharidsäuren. Die Serumeiweißkörper bestehen vorwiegend aus Neutroglykoproteiden, ihr Kohlenhydratanteil setzt sich aus säurefreien Polysacchariden zusammen. Der Kohlenhydratanteil der Glykoproteide besteht aus hexosaminhaltigen Polysacchariden, die auch als Mucopolysaccharide bezeichnet werden. Man unterscheidet saure und neutrale Mucopolysaccharide. Die sauren Mucopolysaccharide enthalten organische Säuren in Form von Hexuronsäuren. Der säure Charakter kann durch Veresterung mit Schwefelsäure verstärkt sein. Als wichtigste Vertreter gelten die Chondroitinschwefelsäuren und die Hyaluronsäuren. Über den Aufbau der eiweißgebundenen neutralen Mucopolysaccharide ist wenig bekannt. Als Hexosamin wurde bisher nur d-Glucosamin nachgewiesen. Der Hexoseanteil besteht aus Mannose und Galaktose. Das Verhältnis von Hexosamin zu Hexose wird von älteren Autoren mit 1 : 2, in der neueren Literatur mit einem höheren Hexosaminanteil angegeben.

Man unterscheidet zwischen zwei Gruppen von Glykoproteiden des Serums: Eine niedermolekulare entspricht elektrophoretisch dem Albumin und α_1-Globulinen. Sie zeichnet sich durch eine leichte Gefäßpermeabilität aus. Ihr steht eine zweite Gruppe gegenüber, deren Gefäßpermeabilität auffallend gering ist. Sie gehören vorwiegend in die Gruppe der α_2-Globuline, eventuell auch der β-Globuline.

Im Verlauf von Infektionskrankheiten pflegen zu Anfang die niedermolekularen, später die höhermolekularen Glykoproteide vermehrt aufzutreten. Erst bei völligem Zusammenbruch der Abwehrkräfte erfolgt wiederum ein starker Anstieg der niedermolekularen Glykoproteide.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Schultze, H. E.-Marburg, **Über die Behringschen Diphterie- und Tetanus-Antitoxine.** (Angew. Chem. **66,** 396, 1954). (7½ S.)

Das von Behring entdeckte antitoxische Diphtherie- bzw. Tetanusserum wird von größeren Tieren, bevorzugt von Pferden, Rindern oder Schafen, gewonnen, denen über einen längeren Zeitraum hochtoxische Kulturfiltrate von Diphtherie- oder Tetanusbazillen in allmählich ansteigenden Dosen parenteral verabfolgt werden. Die dabei auftretende Zunahme der T-Komponente, die den Hauptanteil des Antitoxins enthält, wird papierelektrophoretisch verfolgt. Die Antikörper-Synthese wird in das reticuloendotheliale System, dessen Zellen die ν-Globuline aufbauen, verlegt, in welchem die normalen ν-Globuline durch das Antigen ein diesem komplementäres Strukturmerkmal erhalten. Die entstandenen Antikörper sind somit als modifizierte ν-Globuline aufzufassen. Bei fortgesetzter Antigeneinwirkung entsteht ein stärker modifizierter Antikörpertypus mit erhöhter negativer Ladung. Wahrscheinlich ist auch das Molekulargewicht der Antitoxine vom τ-Typ etwas größer als das der Antitoxine vom ν-Typ und der normalen ν-, τ- und β-Globuline. Unter bestimmten p_H-Bedingungen werden die Antitoxine durch proteolytische Fermente partiell abgebaut in Bruchstücke definierter Größe, welche einen physikalisch-chemisch selbständigen Proteintyp darstellen und welche dieselbe Aktivität besitzen wie das genuine Globulin. Die spezifischen Bindungsgruppen müssen also auf bestimmte Bezirke des ursprünglichen Antikörpermoleküls lokalisiert sein. Nichttoxische Antigene der zur Immunserumgewinnung benutzten Kulturfiltrate rufen neben den Antitoxinen auch unspezifische Antikörper hervor. Diese müssen noch entfernt werden, um reinste Antitoxine zu erhalten.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Specht, W., **Beobachtungen bei Ultraschallbehandlung von Pflanzeneiweißen.** (Brauwissenschaft **1954,** Nr. 2, 29). (3 S.)

Ultraschallversuche bei einer Frequenz von 1000 kHz und 300 Schallwatt ergaben bei Einwirkung auf kochende Bierwürze eine beschleunigte und stärkere Eiweißkoagulation als eine normale Kochung. Der Formolstickstoff erhöht sich dabei und läßt auf eine Spaltung der Peptidbindung schließen. Der quantitative Reaktionsablauf ist vom Verhältnis der Größe des Versuchsansatzes zur Schalleistung, vom p_H, vom Pufferungsvermögen und wahrscheinlich auch von der Temperatur der Würze abhängig. Bei der Behandlung vom Grünmalz mit 300 Schallwatt konnte eine Erhöhung des Eiweißlösungsgrades im fertigen Darrmalz um 40 % festgestellt werden.

K. Silbereisen (Berlin)

Gaeng, Frank E., **Beitrag zum Studium des Schaumes.** (Brasserie et Malterie **1953,** Nr. 8, 319). (7 S.)

In einer Zusammenstellung fremder und eigener Forschungsergebnisse wird aufgeführt, daß die Abdarrtemperatur des Malzes, der Fettgehalt der Spelze und die Eiweißzusammensetzung des Malzes und das Maischverfahren den Bierschaum beeinflußt. Die Kieselgurfiltration des Bieres verschlechtert den Schaum nicht, während die Bildung höherer Alkohole bei der Gärung die Schaumhaltigkeit verschlechtert. Die Methode von Roß und Clark wird für die Kontrolle der Schaumhaltigkeit während des Brauprozesses empfohlen.

K. Silbereisen (Berlin)

Preece, J. A. und Mackenzie, K. G., **Stärkeunähnliche Polysaccharide im Getreidekorn. — Verteilung der wasserlöslichen Gummi-ähnlichen Bestandteile im Getreide.** (J. Inst. Brew. **1952,** Nr. 6, 457). (7 S.)

In Gerste, Reis, Weizen und Mais sind etwa 0,32—1,35% Gummistoffe enthalten. Durch einen hohen Pentosengehalt wird eine negative spezifische Drehung und eine hohe Viskosität der Lösungen dieser Gummistoffe hervorgerufen. Beim Weizen befinden sich diese Gummistoffe hauptsächlich im Endosperm, die Gerstenhülse enthält nur wenig. Die Getreideaufbereitung durch feuchte Hitze oder Mahlen führt zu einer Steigerung der wasserlöslichen Polysaccharide. Gerste liefert wahrscheinlich die größte Menge an gummiähnlicher Glukose, Roggen dagegen Pentosen, dann folgt Weizen, während Hafer und Mais nur wenig Pentosen enthalten.

K. Silbereisen (Berlin)

Kolbach, P.-Berlin, **Über den Bierschaum.** (Brauerei, Wissensch. Beilage **12,** 137, 1953). (5 S.)

Nach Versuchen und Erfahrungen des Verfassers beeinflußt der Eiweißgehalt der Gerste die Schaumhaltigkeit des Bieres nicht wesentlich, dagegen aber die Auflösung und Ausdarrung des Malzes. Dekoktionsbiere zeigen eine etwas bessere Schaumhaltigkeit als Infusionsbiere. Mit steigender Hopfengabe wird der Schaum verbessert. Belüften der heißen Würze beim Abkühlen wirkt sich günstig auf den Schaum aus. Die Frage, ob eine langsame, kalte Gärung den Schaum des Bieres günstig beeinflußt und die in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit des p_H-Abfalles und die dadurch bedingte Ausscheidung der Kolloide in Zusammenhang gebracht wird, läßt sich noch nicht beantworten. Ein Einfluß der Hefenrasse infolge unterschiedlicher Stickstoffassimilation oder Bildung von höheren Alkoholen und Estern ließ sich durch die Versuche nicht feststellen.

K. Silbereisen (Berlin)

Lienert, H, **Beitrag zur Schaummessung.** (Schweiz. Brauerei Rdsch. **10,** 171, 1952). (4 S.)

In Anlehnung an die Methode von Roß und Clark verfährt der Verfasser so, daß 170 ccm Bier von 20° C aus 33 cm Fallhöhe in einen zylinderförmigen Scheidetrichter von 700 ccm Inhalt gegossen werden, dessen Totalhöhe 33 cm, der Hals 4,5 cm, die Höhe des syndrischen Teils 20 cm und der Durchmesser 7 cm beträgt. Nach ½ Minute wird das Bier so abgelassen, daß nach 1 Minute sich nur noch Schaum im Zylinder befindet. Unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr wird nun jede Minute das aus dem Schaum gebildete Bier abgelassen und das Volumen festgestellt. Nach der 6. Minute wird der Rest des Schaumes mit Amylalkohol verflüssigt und gemessen. Als vorteilhaft und anschaulich wird das Anlegen einer ganzen Schaumzerfallskurve gehalten. Zwischen Schaumdichte und Schaumbeständigkeit wurde kein Zusammenhang konstatiert.

K. Silbereisen (Berlin)

McWilliam, I. C., **Das Hopfenpektin.** (J. Inst. Brew. **1953,** Nr. 6, 480). (5 S.)

Nach den Untersuchungsergebnissen scheint das Pektin des Hopfens aus dem sogenannten Hopfenstroh aus einer Mischung von D-Galakturonsäure, D-Galaktose und L-Arabinose zu bestehen und kommt in Mengen von 1-2% im Hopfen vor. Im Vergleich zum Apfelpektin ist es niedrigermolekular und weniger viskos. Die chromatographische Bestimmung ergibt zuverlässigere Werte als die Reinigung und Isolierung, deren Durchführung eingehend beschrieben ist.

K. Silbereisen (Berlin)

Biserte, C. und Scriban, R., **Die Bierproteine.** (Wallerstein Lab. Commun. **1953,** Nr. 53, 339). (22 S.)

Die Arbeit schildert die Durchführung einer Trennung der Bierproteine mittels Dialyse und anschließende Fraktionierung des dialysierbaren Stickstoffs über Permutit 50 und Diacidit 200 und chromatographischer Analyse der einzelnen Fraktionen. Der nicht-dialysierbare Stickstoff wurde durch 5%ige Trichloressigsäure, Cadmiumhydroxyd und den in Lösung bleibenden Anteil in 3 Fraktionen geteilt. Das durch 5%ige Trichloressigsäure fällbare Eiweiß scheint für die Kälteträubung des Bieres verantwortlich zu sein, während Schaum und Vollmundigkeit von den nicht-dialysierbaren Polypeptidfraktionen mit einem Mol.-Gewicht von 5000 bis 30 000 abzuhängen scheinen. Eine Vorausbestimmung der Eiweißstabilität des Bieres durch Messung der absoluten Trübung, die mit 5%iger Trichloressigsäure nach 10 Minuten entsteht, wird vorgeschlagen.

K. Silbereisen (Berlin)

Hecht, H.-Weihenstephan, **Bierschaum und Reinigungsmittel.** (Brauwissenschaft **1954,** Nr. 7, 138). (6 S.)

Nach einleitender Betrachtung über die Theorie des Bierschaumes werden Versuche beschrieben, die den Einfluß der Reinigungs- und Desinfektionsmittel Rei, Pril, Imi, P_3-tritex, Calgonit, Siliron, Polacid und Onyx durch spurenweise Verschleppung in die Bierflasche oder das Bierglas auf den Schaum des Bieres haben. In keinem Fall konnte eine nachteilige Wirkung dieser Mittel beobachtet werden. Für das statische Schaumvermögen (Schaumhaltbarkeit) wurde der Begriff Schaumintegral eingeführt, wobei nur der Schaumabfall erfaßt wird, während durch die Höhe der Schaumsäule das dynamische Schaumvermögen (Schaumbildung) Ausdruck findet.

K. Silbereisen (Berlin)

Helm, E., Nohr, B. und Thorne, R. S. W., **Die Messung der Hefeflockung und ihre Bedeutung.** (Wallerstein Lab. Commun. **1953,** Nr. 55, 314). (9 S.)

Mittels eines neu standardisierten und beschriebenen Sedimentationstestes nach Burns wurde gefunden, daß zur Bruchbildung von Bruchhefen unbedingt Ca^{++}-Ionen erforderlich sind; volle Wirkung bei 50 mg Ca^{++}/l. Hierdurch wird Entflockung der Bruchhefen verhindert, während Ca^{++}-Ionen auf Staubhefen keinen Einfluß haben. Das p_H-Optimum für die untergärige Bruchhefe liegt bei 4,5, während völlige Entflockung bei p_H 2,5 und 9 erfolgt. Der Flockungspunkt bei obergärigen Hefen liegt bei etwa 3,3. Der Sedimentationstest ermöglicht eine klare Differenzierung der Bruch- und Staubhefen.

K. Silbereisen (Berlin)

Klopper, W. J., **Die Schaumhaltigkeit des Bieres. 2. Die Schaumdauer als Funktion der Stickstoffverteilung.** (Brouw. en Mout. **1953,** Nr. 7/8, 114). (4 S.)

Nach Entfernen des koagulierbaren Eiweißes durch Kochen ergab sich nur eine geringe Herabsetzung der Schaumdauer des filtrierten Bieres. Hingegen zeigte sich nach Ausfällen der hochmoleku-

laren Stickstoffverbindungen mit Magnesiumsulfat eine Herabsetzung des Wertes für die Schaumdauer von 320 auf 110 Sekunden. Mittels Zerschäumungsanalyse wurden im Schaumbier mehr Hopfenharze und mehr hochmolekularer Stickstoff sowie höhere Werte für die Schaumdauer gefunden. An Hand von 33 Bierproben konnte eine deutliche Beziehung zwischen dem Gehalt an hoch- und mittelmolekularem Eiweiß (Lundinfraktion A) und der Schaumdauer konstatiert werden.

K. Silbereisen (Berlin)

Johnston, J. H., **Betriebskontrolle im Sudhaus.** (Brew. Guard. **1954,** Nr. 4, 19). (10 S.)

In der gekochten Würze bleiben 3 Proteine, nämlich Protein O = negativ geladen, Protein T und C = positiv geladen. Die verschiedenen elektrischen Ladungen bilden bei richtigem Verhältnis dieser 3 Proteine die Voraussetzung für die gute Gärung der kalten Würze sowie die Klärung und Reifung des Bieres.

K. Silbereisen (Berlin)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Winkler, H. G. F.-Marburg (Lahn), **Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 337, 1954). (5 S.)

Im Gegensatz zur Feinkeramik, die schon seit langem mit Erfolg dazu übergegangen ist, ihre Rohstoffe wissenschaftlich auf ihre Verwendungsmöglichkeiten zu untersuchen, arbeitet die Grobkeramik (Ziegelindustrie) fast durchweg noch rein empirisch, weil ihr meist nur ein bestimmter Rohstoff zur Verfügung steht. Verf. zeigt, daß die Kenntnis der Korngrößenverteilung der in der Ziegelindustrie verwendeten Tone und Lehme, vor allem aber die Kenntnis der Menge der Teilchen $< 2\ \mu$ und $> 20\ \mu$, aber auch die Art des Verlaufes der Sedimentationskurve und schließlich der Mineralbestand des Rohstoffes von unmittelbarer Bedeutung für die Beantwortung der Frage ist, welche Ziegelprodukte aus einem gegebenen Material hergestellt werden können und welche Tone eventuell zugesetzt werden müssen, um eine größere Variationsbreite der Fertigung zu erzielen. Zur Korngrößebestimmung ist es üblich, den Ton durch 24-stündiges Schütteln mit Wasser aufzuteilen. Verf. findet, daß eine ebenso genügende Aufteilung erreicht wird, wenn man das Ton-Wassergemisch 15 min lang in einem elektrisch betriebenen Mixer (Allfix, mit eingebautem Sechskantwirbler vom Starmix) bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von 300—320 U/min durchwirbelt, wobei man sowohl lufttrockene als auch bergfeuchte Tone verwenden kann. Eine geringe mechanische Zerkleinerung der Tonteilchen tritt erst nach 3 Std. Durchwirbeln ein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Piatti, L.-Winterthur, **Veränderungen von Korrosionen durch Netzmittel. IV. Die Schutzwirkung im sauren Gebiet.** (Werkstoffe und Korrosion **4,** 153, 1953). (3¼ S.)

In früheren Untersuchungen (Werkst. u. Korr. **2,** 441, 1951; **3,** 186, 1952) wurde gezeigt, daß geeignete Netzmittel die Lochkorrosion von Flußstahl in Leitungswasser und auch praktisch jeden Angriff auf den Werkstoff verhindern können. Hierbei ist die chemische Konstitution des oberflächenaktiven Stoffes entscheidend.

Es wurde gefunden, daß auch der Angriff verdünnter Salzsäure auf Stahl durch Zusatz geeigneter Netzmittel erheblich vermindert werden kann. Z. B. haben 0,4% Netzmittel in einer Lösung von 22 g HCl in 1 lit. Wasser eine stark inhibierende Wirkung, und ein Zusatz von 1% ergibt einen bemerkenswerten Schutz des Stahles.

F. Peters (Hagen)

Merz, A.-Immelborn/Thüringen, **Aufbau, Eigenschaften und Anwendung der Sinterhartmetalle.** (Technik **7,** 295, 1952). (4½ S.)

Die Hartmetalle, d. s. die Karbide, Boride, Nitride von Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, sind ein Musterbeispiel dafür, wie durch eine neue Technik, die Pulvermetallurgie, ein ganz neuartiger Werkstoff geschaffen werden kann. Sie sind Werkstoffe mit ganz extremen Eigenschaften, ungewöhnlich hoher Härte bei ausreichender Zähigkeit, mit Hilfe derer neue technische Verfahren möglich wurden. Auf dem Gebiet der Zerspanung wirkten die Hartmetalle revolutionierend. Das Herstellverfahren ist ein Schulbeispiel für pulvermetallurgische Verfahren.

F. Peters (Hagen)

Drechsler, M. und E. W. Müller-Berlin-Dahlem, **Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten des Feldelektronenmikroskopes in der Metallurgie.** (Metall **6,** 341, 1952). (4½ S.)

Nach einer Beschreibung der Wirkungsweise des Feldelektronenmikroskops werden charakteristische Anwendungen in der Metallurgie besprochen. Das Feldelektronenmikroskop kann zur Messung der Texturen metallischer Werkstoffe, zur Messung der Aktivierungsenergien für die Oberflächenwanderung und der Desorptionsenergien, zur Messung des Bedeckungsgrades adsorbierter Schichten, zur Beobachtung von Diffusionsvorgängen und chemischen Reaktionen an Metalloberflächen und zur Untersuchung grundsätzlicher Erscheinungen der Adsorption mit großem Erfolg angewendet werden. Die Vorgänge an Metalloberflächen können flächenspezifisch untersucht werden, und Oberflächenveränderungen können unter eindeutigen Versuchsbedingungen laufend beobachtet bzw. gemessen werden.

F. Peters (Hagen)

Palme, R.-Reutte (Tirol), **Sinterung von Silber-Verbundkörpern unter Verwendung von Silberlegierungen.** (Metall **6,** 368, 1952). (2 S.)

Wenn das Silber in Gestalt leicht zersetzlicher pulverförmiger Silberverbindungen eingesetzt wird, gelingt es, Verbundkörper aus Silber mit anderen Stoffen durch Sintern pulverförmiger Komponenten mit nur geringer Porosität herzustellen. Bei der Herstellung von Verbundkörpern aus Silber mit 15% Nickel oder 2% Graphit geht man zweckmäßig von Silberkarbonat aus, Verbundkörper aus 60% Silber und 40% Nickel erhalten beim Sintern eine höhere Dichte, wenn Silberoxyd eingesetzt wird. Die Silberverbindungen zerfallen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und lassen einen porösen Skelettkörper zurück, aus dem bei der weiteren Sinterung im Innern vorhandene Gase entweichen können.

F. Peters (Hagen)

Helling, W. und F.-Grevenbroich, Baumann-Bonn, **Messungen und Abbildungen der Oberfläche von anodisch und chemisch geglänztem Reinstaluminium.** (Metall **6,** 346, 1952). (5 S.)

Reinstaluminium-Oberflächen wurden lichtmikroskopisch, elektronenmikroskopisch und nach dem Mehrfachinterferenzverfahren abgebildet, um den Glättungseffekt anodischer und chemischer Glänzverfahren bestimmen zu können. Außerdem wurden Messungen der gerichteten Reflexion mit dem von Elze und Grüß entwickelten Glanzmesser durchgeführt. Unebenheiten der Oberfläche wurden vergleichsweise mit Hilfe der Interferenzaufnahmen und mittels gerichteter Reflexion gemessen. Der Vergleich aller Verfahren, Aufnahmen und Messungen gibt einen guten Aufschluß über die Veränderungen der Oberfläche des Reinstaluminiums durch anodisches und chemisches Polieren.

F. Peters (Hagen)

Schikorr, G.-Stuttgart, **Die „umgekehrte Abhängigkeit" der Korrosion der Metalle von einigen Einflußgrößen.** (Metall **6,** 356, 1952). (4 S.)

Eine Reihe wichtiger Einflußgrößen, mit denen im allgemeinen auch die Korrosionsgeschwindigkeit wächst, zeigen zuweilen auch die umgekehrte Wirkung, indem ihre Erhöhung eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Verlangsamung kann entstehen, wenn der Gehalt des angreifenden Stoffes im angreifenden Medium verringert wird und wenn eine Schutzschicht auf dem Metall entsteht, die das Metall gegen das angreifende Medium abschirmt. Derartige Wirkungen wurden festgestellt: bei wachsender Salzkonzentration, wachsender Säurekonzentration, zunehmender Menge und vermehrter Bewegung des angreifenden Mediums, bei steigender Temperatur, bei Einfluß von Regen, bei veränderter Zusammensetzung des metallischen Werkstoffes.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Sun, S. C., Fisher, H. M. u. Snow, R. E.-Pennsylvania State Univers., **Rapid Estimation of Mill Product Purity by Transparency Measurement** (Schnellbestimmung des Reinheitsgrades von Mahlprodukten mittels Lichtdurchlässigkeitsmessung). (Mining Eng. **6,** 919—922, 1954).

Absorption und Reflexion von Licht nehmen zu mit dem Absorptionskoeffizienten und Brechungsvermögen einer Substanz. Die Lichtdurchlässigkeit einer feinkörnigen Aufschlämmung, d. h. die quantitative Ermittlung des restlich hindurchgegangenen Lichts unter standardisierten Bedingungen, könnte daher als Materialkonstante gewertet werden. Vorliegend wird über Versuche berichtet, diesen Gedanken auszunutzen für die quantitative Bestimmung der Verunreinigung von Flotationskonzentraten von Kryolith und Flußspat bestimmter Siebgröße. Daß Chemismus der Verunreinigung und Teilchengröße des Pulvers die Transparenz beeinflußen, ist zu erwarten; eine grundsätzliche Kenntnis der in Frage kommenden Verunreinigungen ist daher erforderlich. Eine für die Praxis wichtige Reduzierung der Absetzzeit bis zur endgültigen Messung (durch vorheriges Zentrifugieren zwecks schnellerer besserer Benetzbarkeit) ist natürlich auch von der Teilchengröße abhängig. Bisher konnten durch Verwendung eines Monochromator-Kolorimeters (Bausch & Lomb) für Kryolith und Flußspat bis etwa 90% Gehalt ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden; darunter wird die Transparenz zu gering und unsicher. Möglichkeiten für apparative Verbesserungen werden angedeutet.

H. Seifert (Münster/W.)

Pučar, Z.-Zagreb, **Beiträge zur Kenntnis der Papierelektrophorese in feuchter Kammer. II. Elektrische Messungen.** (Arhiv kem. **26,** 29, 1954). (12 S., Orig. deutsch)

Eine Apparatur eigener Konstruktion für die Papierelektrophorese in feuchter Kammer, mit der es möglich war, verschiedene physikalische Vorgänge im Laufe der Elektrophorese zu verfolgen, ist beschrieben. So konnte gezeigt werden, daß die Schichtdicke des Elektrolyts am Filterpapier bei einer gegebenen Temperatur praktisch unverändert bleibt, ungeachtet ob der Strom eingeschaltet war oder nicht. Weiterhin wurde mit der Kompensationsmethode das Spannungsgefälle an den freien Enden des Filterpapiers, im kathodischen und anodischen Syphonsystem, sowie in den mit dem Filterpapier im Kontakt stehenden Raum in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Zugleich wurde auch die Stromstärke innerhalb der Apparatur bestimmt und die zugehörigen Widerstände berechnet. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt. Es konnte festgestellt werden, daß der gesamte Widerstand des feuchten Filterpapiers sehr stark abnimmt, während die Stromstärke entsprechend wächst. Die Spannung an den freien Enden des Filterpapiers ist stabilisiert gewesen. — In Abhängigkeit von der Zeit wurde mit der Kompensationsmethode mittels einer Elektrodengabel auch die mittlere apparente Feldstärke am Filterpapier Zentimeter für Zentimeter gemessen. Die Feldstärke entlang des Filterpapiers ist nicht konstant, sondern weist ein Minimum auf.

E. Matijević (Zagreb)

III. Die Verwertung der H-Kurven (Arhiv kem. **26,** 41, 1954). (8 S.)

Es wird versucht, die in der Mitt. II gewonnenen Kurven der mittleren scheinbaren Feldstärke am Filterpapier quantitativ zu verwerten. Da die Inkonstanz der Werte dieser Feldstärke als Folge der Verdunstung zustande kommt, wurde diese Erscheinung auf Grund der Messergebnisse theoretisch verfolgt. Es sind Gleichungen entwickelt worden, die die Berechnung (1) der mittleren scheinbaren Feldstärke auf jedem Orte des Papierstreifens als Funktion der Stromdichte und eines Konzentrationsfaktors und (2) der Abhängigkeit des Stromgefälles an den freien Enden des Papierstreifens von der Stromdichte und der entsprechenden Konzentrationskurve ermöglichen. Weiterhin ist die Gleichung für die Berechnung des — für die Elektrophorese geeigneten — Puffers gegeben. Gezeigt wurde auch, wie man aus der scheinbaren die eigentliche Feldstärke am Filterpapier berechnen kann.

E. Matijević (Zagreb)

b) Analyse

Münz, Th.-Neustadt a. d. Weinstr., **Über die Ursachen des ungleichmäßigen Laufs von Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **41,** 553, 1954). (3/4 S.)

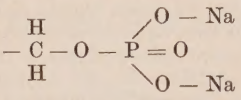
Der ungleichmäßige Verlauf der Frontlinie des Lösungsmittels wird vor allem auf Temperaturschwankungen außerhalb der Kammer zurückgeführt und ist zu vermeiden bei Beachtung dieses Faktors und der Anwendung geeigneter Papiere.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Chang, C. S.-Linden, N. J., **Substituted Starches in Amine Flotation of Iron Ore** (Substitutionsprodukte von Stärke bei der Aminflotation von Eisenerzen). (Mining Eng. **6**, 922—924, 1954).

Laurylaminacetat funktioniert als Kollektor für Eisenerz der Mesabi Range (Roteisenerz + Goethit + Quarz); 0.26 lb/t beim natürlichen p_H 6.5 + 0.4 ergibt (ohne zusätzlichen Schäumer) ein Eisenkonzentrat von 65% (mit einem Fe-Gehalt von 65%), während 35% des Erzes im Silikatschaum verbleiben. Kornstärke dient dabei als guter selektiver Drücker (Chang et al. 1953). Der Klärung kausaler Zusammenhänge beim Flotationsprozeß dienen verschiedene Versuchsserien mit reiner (in kaltem H_2O unlöslicher) „Perlstärke" und Derivaten mit anderen aktiven Gruppen als (OH) in der früher beschriebenen Flotationszelle. Die Wirksamkeit ist recht verschieden mit steigendem Gehalt des Stärkeprodukts (0 — 0.32 lb/t), aber die der reinen Stärke ist noch die beste. Die Rangordnung abnehmender Qualität als Drücker ist Aminoäthylstärke (— O — $CH_2CH_2NH_2$), Phosphatstärke (Ester in o-Form:



Perlstärke, Sulphonatstärke, Xanthatstärke mit —O—C(=S)—Na, löslich in heißem Wasser), oxydierte Stärke $\left(-\mathrm{C}(=\mathrm{O})\mathrm{OH}\right)$. Die beiden ersten Derivate verstärken zwar wie Perlstärke selbst (bis 0.08 lb/t) die Anreicherung des Eisenerzes ganz erheblich, bringen aber zugleich den Quarz ins Konzentrat, so daß gleichzeitig dessen relativer Erzgehalt absinkt. Alle übrigen Bedingungen bedeuten nur eine Verschlechterung des erlangten Optimums bei den angezeigten Konzentrationen des Schäumers und der Perlstärke als Depressor. — Diskussion der Adsorptionsauffassung und von Widersprüchen in Oberflächenmessungen ohne Klärung. (Cooke et al. 1952, 1953).

H. Seifert (Münster/W.)

Garner, F. H. and A. H. P. Skelland-Birmingham, **Mechanismus des Übergangs von gelösten Stoffen aus Tropfen.** (Ind. and Eng. Chem. **46**, 1255, 1954). (10 S.)

Es wurde der Übergang von Essigsäure aus Nitrobenzoltropfen in Wasser während der Bildung des Tropfens und während des freien Falles untersucht.

Bei einer Verlängerung der Bildungszeit um das 25fache steigt die ausgetauschte Menge nur um das zweifache, bei konstanter Bildungszeit mit kleinerem Düsendurchmesser an. Ein Vergleich der Austauschkoeffizienten zeigt, daß der von langsam gebildeten Tropfen noch 8-9mal größer als der stehender Tropfen ist. Als Ursache wird eine von der Bildungszeit abhängige Turbulenz in den aus der Düse wachsenden Tropfen angenommen.

Der Austauschkoeffizient steigt bei bestimmter Tropfengröße mit der Konzentration der Lösung und bei bestimmter Konzentration mit der Größe der Tropfen an. Als Erklärung wird eine stärkere Zirkulation und Oszillation der großen Tropfen angeführt, die einen Ausgleich für die kleinere Gesamtberührungsfläche darstellen.

Aus den vorliegenden Experimenten wird versucht, den Austauschkoeffizienten in einer Sprüh- oder Siebplattenkolonne, in Abhängigkeit von der Änderung der zwischenphasigen Eigenschaften entlang einer Kolonne, abzuschätzen.

E. Koch (Frankfurt/M.)

XIX. Sonstiges

Piccardi, G.-Florenz, **Umweltwirkungen auf physikalisch-chemische Prozesse.** (Naturwiss. **41**, 549, 1954). (½ S.)

Hinweis auf Veröffentlichungen vor allem in Geofisica e Meteorologia 1953 und 1954, nach denen eine differentielle Methode für Fällung, Flockung und Sedimentation wasserunlöslicher Niederschläge, beispielsweise von BiOCl, Variationen säkularer, jährlicher und kurzdauernder Art erkennen lassen. Wegen Unabhängigkeit von Temperatur, atmosphärischem Druck, Feuchtigkeit und Reinheit der Ausgangssubstanz, Qualität des Lösungswassers usw. sind diese Variationen wohl auf Umwelteinflüsse zurückzuführen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berichtigung

zur Arbeit

Heparin und Eiweiß

Von E. Gorter † (Leiden)

Kolloid-Z. **136**, 102 (1954)

Bei dem genannten Artikel wurde, offenbar durch den Tod des Autors, versehentlich die Bemerkung unterlassen, daß ein großer Teil des Vorgetragenen gemeinsam mit Herrn Dr. L. B. Nanninga — gegenwärtige Adresse: Marine Biological Laboratory, Institute for Muscle Research, Woods Hole, Massachusetts USA — ausgearbeitet wurde und deshalb Herr Nanninga hätte als Mitautor des erwähnten Artikels benannt werden sollen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62) XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954.
Brosch. DM 46,–, Ganzleinen DM 49,–

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Nachdem heute auf der ganzen Welt schon einige hundert kommerzieller Ultrarotschreiber im Gebrauch sind und auch in Deutschland die Zahl von einigen Dutzend erreicht sein dürfte, wurde im deutschen Schrifttum das Bedürfnis immer stärker empfunden, ein handliches und umfassendes Werk über das Ultrarotspektrum zu haben, mit dem auch der Nichtphysiker, insbesondere der Chemiker, alle Möglichkeiten im Gebrauch des Ultrarotspektrums übersehen und ausschöpfen könnte. Wenn man also das Erscheinen des vorliegenden Buches von Brügel schon an sich begrüßen kann, so ergibt eine Durchsicht, daß hier wirklich ein wertvolles Werk geschaffen wurde. ... Daß das Buch in jedem Laboratorium, in dem ein Ultrarotgerät steht, zu finden sein wird, ist wohl nicht zweifelhaft. Es darf aber darüber hinaus jedem Physiker und Chemiker, der mit Konstitutionsfragen und auch mit analytischen Fragen sich beschäftigt, empfohlen werden, da er darin Hinweise findet, ob ein bestimmtes Problem mit Ultrarotspektren angegangen werden kann ... Zur Vermittlung dieser Kenntnisse, auch beim Studenten, ist das vorliegende Werk bestens geeignet. Zeitschrift für angewandte Physik

The book certainly provides a good introduction to the practical uses of infra-red spectroscopy, and should be particularly useful to those about to enter the field as spectroscopists or who wish to study the subject so as to make fullest use of already available spectroscopic facilities.
Chemistry & Industry

... eine begrüßenswerte Neuerscheinung, die auf glückliche Art die Waage hält zwischen Herzbergs klassischem Werk über die Theorie der Ultrarotspektren und den mehr aus der gezielten Empirie entstandenen Sammelwerken ultrarotspektroskopischer Daten (z. B. Bellamy) ... Druck und Ausstattung des Werkes sind über jede Kritik erhaben. Chimia

Diese Einführung stellt in vorzüglicher Buchausstattung alles in allem nicht zuletzt dank des gut zusammengestellten Tabellen- und Figurenmaterials ein wertvolles Hilfsmittel für den Praktiker und damit eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung dar, der man als Bestes nur wünschen kann, daß sie zum Ursprung einer neuen Blüte der Ultrarotforschung, insbesondere im deutschen Sprachraum, werden möge. Österreichische Chemiker-Zeitung

In Vorbereitung:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Von L. J. Bellamy, B. Sc., Ph. D. – London

Autorisierte Übersetzung von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

Etwa XVI, 272 Seiten mit 30 Abbildungen. 1955. Ganzleinen ca. DM 23,–

Erscheint Sommer 1955

Während das Buch von Brügel in das Gesamtgebiet der Ultrarotpektroskopie einführen will und daher neben der Theorie der ultraroten Molekülspektren auch deren technische Gewinnung und Verwertung zur quantitativen Analyse neben der zur qualitativen und Konstitutionsaufklärung behandelt (soweit es dem Charakter einer Einführung entspricht), befaßt sich das von W. Brügel übersetzte Buch von L. J. Bellamy ganz allein und deshalb ausführlich mit dem zuletzt genannten Teilthema. Die beiden Bücher ergänzen sich daher in besonders glücklicher Weise, indem das von Bellamy unmittelbar an das von Brügel anschließt, während andererseits das von Brügel für das Eindringen in das Gesamtgebiet die notwendigen Grundlagen und Voraussetzungen schafft.

Das Buch von Bellamy ist demgemäß in erster Linie für solche „Auftraggeber der Ultraspektroskopie" gedacht — und welcher Chemiker wird das auf die Dauer nicht sein? — die wissen wollen, was das Ultrarotspektrum bei der Lösung von Problemen der Konstitutionserkennung chemischer Verbindungen zu leisten vermag.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

APR 2 8 1955
FILED IN STACKS

Das Relaxationsverhalten der Materie

Vorträge und Diskussionen der 2. Diskussionstagung Marburg/Lahn vom 2.—4. 10. 1953

(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)
Herausgegeben von Prof. Dr. **F. Horst Müller**-Marburg/L.
IV, 224 Seiten mit 122 Abbildungen. 1953. Kart. DM 24,—

Aus den zahlreichen Besprechungen:

In Referaten und Diskussionen berichten etwa 50 namhafte in- und ausländische Wissenschaftler der verschiedensten Teildisziplinen über dieses noch in der Entwicklung begriffene, für viele Zweige der Physik und Physikalischen Chemie so wichtige Gebiet... Durch die ausführlichen Referate und vollständige Diskussionswiedergabe wird ein ausgezeichneter Überblick über den gegenwärtigen Stand auf diesem für Theorie und Praxis so interessanten und wichtigen Gebiet vermittelt.
Kunststoffe

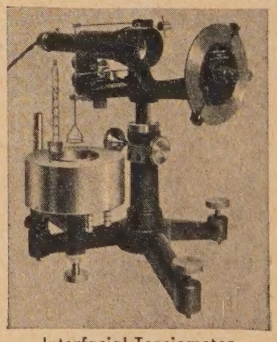
Der Band gibt ein vorzügliches Bild über die ganze Lage auf diesem Gebiete und läßt insbesondere in den durch Magnetophon festgehaltenen Diskussionen die Einstellung der maßgebenden Forscher in einer Schärfe erkennen, die in einer buchmäßigen Darstellung nicht zu erreichen ist. Es kann jedem Interessenten rückhaltlos empfohlen werden.
Österreichische Chemiker-Zeitung

... Diese Übersicht zeigt, daß mit dem vorliegenden Heft nicht nur ein Bericht einer außerordentlich erfolgreichen Tagung entstanden ist, sondern auch eine ausgezeichnete umfassende Übersicht über das ganze Gebiet mit handbuchartigem Charakter, die durch die kurze Zeit bis zur Veröffentlichung außerdem noch den großen Vorteil hat, daß alle Ergebnisse dem neuesten Stande entsprechen.
Akustische Beihefte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Überseemärkte-Überwachung

Seit vielen Jahren in Südamerika ansässiger Dr. med. und Dr. rer. nat., Universitätsprofessor für Kolloidlehre, Gründer und Leiter einer lokal bedeutenden chemisch - pharmazeutischen Fabrik, der deutsch, englisch, französisch und spanisch fließend beherrscht, völlig über seine Zeit verfügt und weitgehendste Bewegungsfreiheit hat, bietet sich chemischen und chemisch-pharmazeutischen Unternehmungen zur Pro- und Inspektion amerikanischer Märkte an. An eingehenderen Auskünften Interessierte werden gebeten, sich unter M. 2 an den Verlag der Kolloid-Zeitschrift zu wenden.



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 138 und 139 (jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35